



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Macário Granja Gonçalves

TRANSPORTE ELETRÔNICO EM NANOESTRUTURAS
FOTOVOLTAICAS DE HETEROJUNÇÃO ORGÂNICA.

Recife
2015

Macário Granja Gonçalves

TRANSPORTE ELETRÔNICO EM NANOESTRUTURAS FOTOVOLTAICAS DE
HETEROJUNÇÃO ORGÂNICA.

*Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da
Natureza, da Universidade Federal de Pernambuco, como
requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência de
Materiais.*

Orientador: Prof. Dr. Celso Pinto de Melo

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão

Recife

2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB4-532

G635t Gonçalves, Macário Granja.
 Transporte eletrônico em nanoestruturas fotovoltaicas de heterojunção
 orgânica / Macário Granja Gonçalves. – Recife: O Autor, 2015.
 89 f.: fig., tab.

 Orientador: Celso Pinto de Melo.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
 CCEN. Ciência de Materiais, 2015.
 Inclui referências.

 1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Polímeros condutores. 3. Células
 solares. 4. Impedância (Eletricidade) I. Melo, Celso Pinto de (Orientador).
 II. Título.

 620.5 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2015-30

MACÁRIO GRANJA GONÇALVES

**TRANSPORTE ELETRÔNICO EM NANOESTRUTURAS FOTOVOLTAICAS DE
HETEROJUNÇÃO ORGÂNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós- Graduação em Ciência de Materiais
da Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 19/03/2015.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Celso Pinto de Melo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira, (Examinador Externo)
Universidade Federal do Vale do São Francisco

Profº. Dr. Eduardo Padron Hernández (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Esta dissertação é dedicada a minha mãe.

Agradecimentos

Este trabalho é a contribuição estocástica de um conjunto disperso e holonômico de pessoas fundamentais que, direta ou indiretamente, e de formas diversas, quer por conselhos, apoio ou amizade tornou possível a realização desta dissertação às quais agradeço. E, desta maneira, gostaria de lembrar nominalmente alguns, certamente não todos. Em primeiro lugar à minha família pelo incentivo, simplicidade, honestidade, ensinamentos, carinho e paciência, nada disto seria possível.

Ao professor Celso Pinto de Melo, orientador desta dissertação, meu profundo agradecimento pela proposta de desafio, valiosa orientação, enorme paciência e capacidade de trabalho. Agradeço também a oportunidade de fazer parte do grupo de Polímeros Não-Convencionais (PNC) do Departamento de Física, da UFPE, e a todos os colegas que fazem ou fizeram parte. Em especial a Sandro Vagner, Renata Santos, Jarib Alcaraz, João Câncio e Clécio Gomes pela amizade, convivência e pelas inestimáveis contribuições a este trabalho.

Aos professores Renata Rêgo, Marco Domingues, Rita Zorzenon, Bruno Cunha e Maurício Coutinho, pelos sólidos conhecimentos mas, também, pelos valores transmitidos.

Aos amigos que trago ao longo do caminho, em especial a Valeska e Cassiana, que sempre estiveram ao meu lado mesmo nos períodos de hibernação acadêmica.

A Universidade Federal de Pernambuco e a sua elite de técnicos, em especial João, Wellington, Virgínia e Marcos, pelo talento e suporte na consecução do presente trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais.

Ao CNPq, FACEPE, FINEP e à CAPES, pelo apoio institucional e financeiro.

Ao Brasil.

*"The greatest enemy of knowledge is not ignorance,
it is the illusion of knowledge."*

— STEPHEN HAWKING

"Não sei, só sei que foi assim!"

— ARIANO SUASSUNA.

Resumo

A utilização de semicondutores orgânicos como materiais ativos em dispositivos optoeletrônicos é uma área de intensa pesquisa e inovação nos dias de hoje. Células solares baseadas em blendas de polímeros condutores ganharam muita atenção devido a suas características mecânicas e bom rendimento, ao que se combina um baixo custo de fabricação. Neste trabalho, investigamos a influência de aspectos óticos e estruturais dos materiais utilizados sobre o transporte eletrônico em dispositivos fotovoltaicos moleculares à base de polihexiltiofeno (P3HT) e 5-(2-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno (MEH-PPV) associados com fulerenos funcionalizados (PCBO), e de nanopartículas de ouro recobertas com polianilina (PANI-AuNPs). Os filmes de P3HT e MEH:PPV foram depositados a partir das soluções coloidais por meio da técnica de *spin-coating*, sendo cada um dos polímeros solubilizado em clorobenzeno. Através de medidas de corrente-tensão realizadas sob luz "solar simulada", e tendo a temperatura, a tensão aplicada e a área ativa dos dispositivos como parâmetros de controle, estimamos a eficiência de conversão de energia. Vale ressaltar que normalmente as técnicas convencionais utilizadas para medir mobilidade elétrica se utilizam de arranjos elétricos e ópticos acoplados, como é o caso das medidas de Tempo de Voo (TOF). Neste trabalho, como método alternativo, nos baseamos em medidas de espectroscopia de impedância elétrica na ausência de luz e com varredura na frequência para estimar a mobilidade dos portadores de carga negativos no interior dos dispositivos. Além disso, avaliamos o efeito de fatores da preparação (velocidade de rotação, temperatura de *annealing* e concentração de PANI-AuNPs) dos diferentes dispositivos fotovoltaicos sobre a eficiência e a mobilidade eletrônica, de modo a estabelecer a dinâmica de condução nas diferentes células solares orgânicas nanoestruturadas investigadas.

Palavras-chave: Eletrônica Orgânica. Células Solares. Polímeros Condutores. Espectroscopia de Impedância.

Abstract

The use of organic semiconductors as active materials in optoelectronic devices is nowadays an area of intense research and innovation. Solar cells based on blends of conductive polymers have deserved a lot of attention due to their mechanical characteristics and good efficiency, which could be attained with low manufacturing costs. In this study, we investigated the influence of optical and structural aspects of the material used for the electron transport in molecular-based photovoltaic devices poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and 5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene (MEH-PPV) associated with functionalized fullerenes (PCBO) and gold nanoparticles coated with polyaniline (PANI-AuNPs). The P3HT films and MEH:PPV were deposited from colloidal solutions through the spin-coating technique, where in each case the corresponding polymer was previously solubilized in chlorobenzene. Through current-voltage measurements performed under "simulated sunlight", and taking the temperature, the applied voltage and the active area of the devices as control parameters, we were able to estimate the corresponding energy conversion efficiency. It is noteworthy that usually the conventional techniques used to measure electric mobility involve the use of coupled electrical and optical arrangements, such as is the case of the flight time (TOF) method. In this work, based on electrical impedance spectroscopic methods, in the absence of both incident light and scanning frequency, we were able to estimate the mobility of negative charge carriers within the device. Furthermore, we evaluated the effect of the preparation factors (rotation speed, temperature and annealing concentration of PANI-AuNPs) of different photovoltaic devices on the efficiency and electron mobility in order to establish different driving dynamics in organic solar cells nanostructured investigated.

Keywords: Solar Cells. Conductive Polymers. Organic Electronics. Impedance Spectroscopy.

Lista de Figuras

1.1	Distribuição espacial da irradiância solar sobre a superfície da Terra	15
2.1	Principais polímeros condutores	22
2.2	Níveis de energia dos orbitais moleculares para materiais semicondutores orgânicos e a estrutura de bandas para a molécula do poliacetileno	23
2.3	Recordes de eficiência em células solares.	25
2.4	Diagrama de energia de uma célula solar ilustrando o mecanismo de conversão fotoelétrica em células solares orgânicas	26
2.5	Ilustração do processo de transferência de carga fotoinduzida na matriz semicondutora de células solares de plástico.	27
2.6	Arquitetura de um dispositivo fotovoltaico orgânico	28
2.7	Em (a) curva de retificação $I \times V$ característica da resposta elétrica para uma típica célula solar no escuro e sob iluminação. Em (b) interpretação do comportamento elétrico da célula sob iluminação: I) para a polarização reversa, todos os portadores de carga gerados são extraídos. II) na condição de curto-circuito, o campo elétrico interno é apenas devido à diferença de funções de trabalho dos eletrodos. Para III) nas condições de circuito aberto, temos que a geração de portadores de carga é compensada pela taxa de recombinação. Já para IV), quando sistema está submetido a uma alta polarização direta, há o fluxo invertido de corrente e injeção de cargas pelos eletrodos.	30

2.8	Estrutura molecular e representação dos materiais fotoativos	31
3.1	Etapas do processo de formação de filmes finos por <i>spin-coating</i>	36
3.2	Esquema de um sistema para alto vácuo	39
3.3	Circuitos equivalentes para diferentes diagramas de Nyquist. Em (a) resistência ôhmica corresponde a um ponto no eixo das abscissas, enquanto em (b) a dependência da frequência em um capacitor resulta em uma linha perpendicular à abscissa. Em (c), a resistência e a capacitância são conectadas em série, a linha do capacitor é deslocada pelo valor da resistência R_S da abscissa.	41
3.4	Etapas da espectroscopia de absorção.	45
4.1	Modelo conceitual da investigação	49
4.2	Esquema do método de preparação do compósito PANI-AuNPs.	50
4.3	Em (a) esquema da montagem experimental para a etapa da síntese do compósito PANI-AuNPs e em (b) imagem do compósito PANI-AuNPs fluorescendo numa cubeta de quartzo, sob lâmpada ultravioleta, na região do verde (510 nm).	51
4.4	Detalhe do desenho do eletrodo transparente para uso nos dispositivo fotovoltaicos. ...	53
4.5	Detalhe do equipamento para tratamento a plasma (a) da HARRICK e em (b) substratos em ambiente de plasma.	54
4.6	Estrutura química do PEDOT:PSS.	55
4.7	Equipamento de deposição de filmes por <i>spin-coating</i>	56
4.8	Micrografia dos filmes (a) P3HT e (b) MEH-PPV.	57
4.9	Arquitetura dos dispositivos fotovoltaicos fabricados onde em (a) desenho genérico com as arquiteturas dos dispositivos fabricados com três células solares idênticas. Detalhe, em (b) e (c), do <i>layout</i> interno dos dispositivos fabricados à base de P3HT e MEH-PPV, respectivamente. E em (d) detalhe dos dispositivos encapsulados.	57
4.10	Detalhe do sistema de vácuo e deposição dos filmes finos metálicos	58
4.11	Aparato experimental utilizado para caracterização elétrica de uma célula solar	59

4.12	Aparato experimental utilizado para caracterização por espectroscopia de impedância de uma célula solar	60
4.13	Aparato experimental para caracterização por elipsometria para filmes finos	61
4.14	Espectrofotômetro Varian 5000	62
5.1	Em (a) espectro de absorção e em (b) espectro de fluorescência do compósito PANI-AuNPs, após excitação em 350 nm.	66
5.2	Microscopia de transmissão de campo claro do compósito de PANI-AuNPs	66
5.3	Em (a) espectro de absorção normalizado para os filmes de MEH-PPV, P3HT:PCBO e P3HT. Em (b) Espectro de radiação solar incidente sobre a superfície da Terra (AM 1.5) e próximo ao Sol (AM 0).	67
5.4	Diagrama de bandas de energia dos dispositivos fabricados com (a) P3HT:PCBO e (b) PANI-AuNPs/MEH:PPV.	68
5.5	Curvas $J \times V$ dos dispositivos fotovoltaicos sob intensidade de 100 mW/cm ² , com área ativa de 0,14 cm ² . (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBO/Al).	70
5.6	Curvas $I \times V$ dos dispositivos fotovoltaicos sob intensidade de 100 mW/cm ² , com área ativa de 0,14 cm ²	71
5.7	Diagrama de Nyquist para o sistema padrão P3HT:PCBM.	74
5.8	Diagramas de Nyquist para os dispositivos do tipo PANI-AuNPs/MEH:PPV contendo diferentes percentuais de compósito (a) 0 %v/v (b) 5 %v/v (c) 10 %v/v.	75
5.9	Curvas de mobilidade e eficiência para os dispositivos fotovoltaicos investigados.	76

Lista de Tabelas

2.1	Propriedades eletro-ópticas diante dos diversos estados de oxidação permitidos para a PANI. (Faez, 2000)	33
3.1	Elementos do circuito equivalente para análise por impedância elétrica.	42
4.1	Arquitetura da camada fotoativa sem polímero aceitador dos dispositivos	55
4.2	Parâmetros do <i>spin-coater</i> para a deposição de 200 μ L de solução para a confecção de cada camada dos dispositivos.	56
5.1	Parâmetros fotovoltaicos para o sistema (ITO/PEDOT:PSS/P3HT/PCBO/Al) com espessura média da camada ativa da ordem de $(163,85 \pm 18,05)$ nm.	70
5.2	Parâmetros fotovoltaicos para o sistema (ITO/PEDOT:PSS/PANI-Au/MEH:PPV/Al) com espessura média da camada ativa da ordem de $(93,03 \pm 4,12)$ nm.	73

Sumário

1	Introdução	15
2	Revisão da Literatura	21
2.1	Propriedades e estrutura dos semicondutores orgânicos	21
2.2	Células fotovoltaicas orgânicas	24
2.3	Materiais da camada fotoativa	31
2.4	Polianilina	32
3	Técnicas Experimentais	35
3.1	Técnicas de preparação	35
3.1.1	Deposição de filmes finos orgânicos por spin-coating	36
3.1.2	Deposição de filmes finos metálicos por evaporação térmica	38
3.2	Técnicas de caracterização	38
3.2.1	Espectroscopia de impedância elétrica	39
3.2.2	Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	43
4	Materiais e Métodos	47
4.1	Metodologia	47
4.2	Compósito PANI/AuNPs	50
4.3	Obtenção e limpeza dos substratos	53
4.4	Deposição de filmes finos orgânicos	55

4.5	Deposição de filmes finos metálicos	58
4.6	Medidas de fotocondutividade	59
4.7	Medidas de impedância elétrica	60
4.8	Morfologia e espessura	61
4.9	Medidas Ópticas	62
5	Resultados e Discussão	65
5.1	Preparação do nanocompósito de polianilina/ouro (PANI-AuNPs)	65
5.2	Caracterização óptica	67
5.3	Caracterização elétrica	68
5.3.1	Caracterização DC	69
5.3.2	Caracterização AC	73
6	Conclusões e Perspectivas	78
	Referências	81

Capítulo 1

Introdução

Existe atualmente uma crescente demanda por novas formas de geração de energia, principalmente por fontes renováveis e ecológicas que minimizem a geração e difusão de dióxido de carbono para a atmosfera. A consciência das implicações da poluição oriunda da presença do homem no planeta aumenta a urgência na substituição das matrizes energéticas poluentes, como aquelas baseadas no uso do carvão e petróleo.

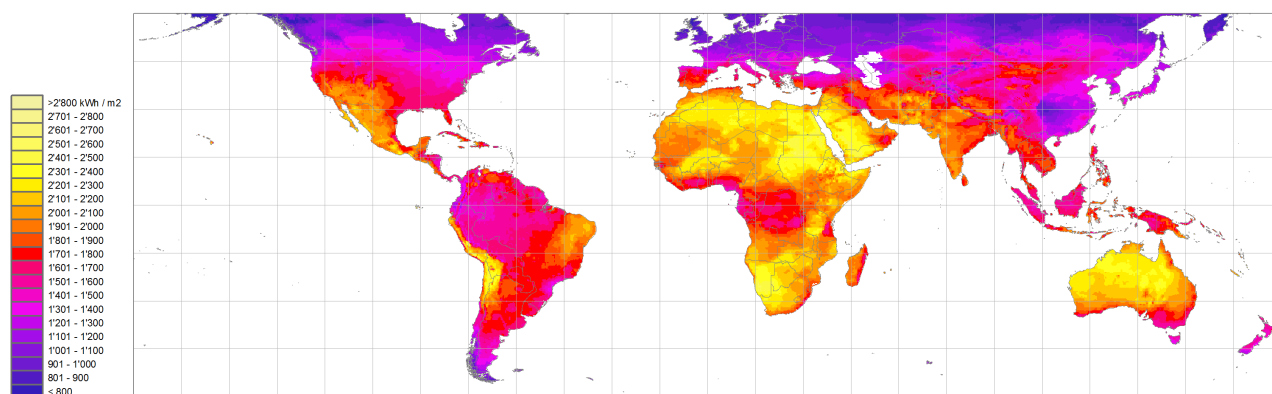


Figura 1.1: Distribuição espacial da irradiância solar sobre a superfície do planeta Terra. (Meteonorm, 2012)

A conversão da luz proveniente do Sol em energia elétrica seria desejável diante da constante incidência na superfície do planeta, em um valor de aproximadamente 110 *petawatts* de energia, quantidade muito além do consumo atual da humanidade (por volta de 13 *terawatts*). Isso corresponde a cerca de duas mil vezes o consumo de todo o mundo previsto para o ano de 2050, segundo Bakhiyi et al. (2014), e seria suficiente para suprir o consumo global deste século, caso tecnologias eficientes

venham a ser aprimoradas para o aproveitamento dessa matriz energética limpa e sustentável (Bakhiyi et al., 2014).

A menos das fontes energéticas de origem nuclear e geotérmica, a radiação vinda do Sol alimenta todas as fontes primárias de energia na Terra, inclusive as fósseis. A utilização da tecnologia fotovoltaica tem sido uma das áreas mais dinâmicas e crescentes no mundo, sendo reconhecida como uma das possíveis soluções para a produção sustentável de energia no futuro (Efficiency and Riisager, 2009).

Um dos fatores que inviabilizam o aumento na utilização da energia solar é o seu ainda elevado custo de produção, quando comparado com os da energia fóssil ou nuclear. Contudo, com o advento da nanociência, a descoberta e síntese de novos materiais tem possibilitado uma redução no custo de geração de energia por meio do uso de materiais orgânicos (Heeger and Sariciftci, 1994), além de melhoras nas propriedades dos próprios dispositivos fotoativos.

O dispositivo fotoativo orgânico mais conhecido pela humanidade é a arquitetura protéica derivada de anéis porfirínicos presente nas plantas, de maneira mais preponderante na molécula de clorofila. Como resultado do processo de fotossíntese, as plantas são responsáveis pela conversão da radiação solar em energia química em quantidades capazes de sustentar várias formas de vida no planeta através do fornecimento de bioenergia, influenciando de maneira decisiva a composição da atmosfera terrestre (Chen, 2014).

Por meio da nanotecnologia, a produção de energia por moléculas baseadas na química do carbono permitiu desenhar dispositivos moleculares que exploram as características eletro-ópticas dos semicondutores orgânicos. Assim, os dispositivos fotovoltaicos orgânicos são construídos em camadas dispostas entre dois eletrodos, e cada vez mais merecem a atenção devido a seu potencial de aplicação tecnológica. (Krebs, 2009)

Diante disso, diversos dispositivos que exploram a tecnologia molecular têm sido desenvolvidos, como as células solares orgânicas (Brabec et al., 2014), os OLEDs (Cho et al., 2014), os transistores de plástico (Muccini et al., 2014), os fotodiodos orgânicos (Li et al., 2014), os sensores moleculares (Ucan

et al., 2014), entre diversos outros, ao que se soma a enorme variedade de fenômenos físicos e químicos envolvidos no processo de funcionamento desses dispositivos, e que podem ser investigados.

Os recentes progressos na área fotovoltaica baseada em semicondutores poliméricos são destaque devido aos materiais orgânicos serem excelentes absorvedores de radiação eletromagnética e com um custo de processamento semelhante ao de um material descartável, sendo ainda leves e customizáveis em escala molecular (Carlé and Krebs, 2013).

O efeito fotovoltaico em materiais poliméricos envolve a geração de pares de carga de sinais opostos (excitons), o que deve ser acompanhado pelo transporte e coleta dessas cargas pelos eletrodos de trabalho. Quando os semicondutores orgânicos se encontram sob iluminação, fótons de energia maior ou igual a seu *gap* são absorvidos, ocorrendo assim a criação de excitons. Em sistemas orgânicos, a conversão de fótons em excitons é fácil, sendo porém quase impossível a remoção dos excitons da matriz semicondutora para aplicação em células solares (Ito and D'Souza, 2012).

A solução encontrada foi a criação de sistemas compostos por polímeros conjugados semicondutores e moléculas eletroafins por meio de heterojunções, onde um dos polímeros é doador de elétrons e o outro é uma molécula aceitadora de elétrons, de modo a otimizar o funcionamento do dispositivo.

As células solares de primeira geração foram feitas com silício (cristalino e amorfo) com eficiência de conversão da ordem de 20 % e elevados custo de produção por metro quadrado. Posteriormente as células solares de segunda geração foram desenvolvidas à base de GaAs, CdTe, CIS e InP, com eficiência superior à da geração anterior e que foi associada a uma sensível redução de custos por metro quadrado.

Nos últimos anos, as células solares orgânicas de terceira geração têm apresentado taxas de eficiência da ordem de 10 %, em laboratório, com materiais que custam em média um terço dos utilizados pela tecnologia inorgânica, trazendo com isso a tecnologia fotovoltaica orgânica para competir no cenário de produção de energia global dos próximos anos (Park et al., 2010).

Diversas técnicas de construção de camadas que possuem espessura de algumas dezenas de nanômetros sobre uma superfície (substrato), denominados filmes finos, são empregados para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos poliméricos. Entre as mais conhecidas e difundidas

podemos citar a *roll-to-roll*, *inkjet printing*, *doctorblading*, *spray-coating* e *spin-coating* (Krebs, 2009), sendo esta última, que é a mais frequentemente usada, aquela que foi empregada no desenvolvimento desta investigação.

Com o avanço da nanotecnologia, o uso de colóides metálicos passou a ser peça central na área de nanomateriais, especialmente pela utilização de nanopartículas metálicas (particularmente as de ouro, prata e cobre) associada a filmes finos orgânicos. As condições experimentais advindas da metodologia de síntese impõem o estudo de efeitos quânticos relacionados ao tamanho e à geometria desses materiais para aplicações em óptica não-linear e fotônica (Schulz et al., 2014).

Com base no trabalho de Arredondo et al. (2014), os dispositivos de estado sólido que exibem o efeito fotovoltaico por meio de semicondutores orgânicos podem ser explorados de acordo com as características ópticas e elétricas desses materiais. Isso tornou possível a investigação dos mecanismos fundamentais de transporte de carga, absorção de luz, recombinação de portadores e conversão de energia, através das medidas de mobilidade eletrônica e eficiência de conversão de potência, o que do ponto de vista fotovoltaico define a qualidade desses dispositivos.

Assim, estudar os diferentes materiais semicondutores orgânicos, como P3HT, PANI-AuNPs e MEH:PPV, permite estabelecer o perfil condutivo dos portadores de cargas diante de um estudo sistemático onde as variáveis de interesse são divididas em independentes (como a velocidade de rotação do *spinner*, temperatura de *annealing* e concentração do composto PANI-AuNPs) e aquelas dependentes (como mobilidade eletrônica e eficiência). Perante esta abordagem de pesquisa, surgem as seguintes questões de investigação:

- (i) Qual a dinâmica do transporte de carga em dispositivos fotovoltaicos orgânicos?
- (ii) Como se pode medir a mobilidade eletrônica e a eficiência de conversão de potência destes dispositivos?
- (iii) Qual é a relação do comportamento elétrico com os parâmetros de preparação estudados?
- (iv) Como se comporta a mobilidade eletrônica e a eficiência de conversão de potência para os sistemas em estudo?

Nesta perspectiva, o objetivo geral do presente trabalho foi o de determinar a mobilidade eletrônica e a eficiência de conversão de potência dos dispositivos fotovoltaicos à base de P3HT e MEH:PPV, por meio da variação de alguns parâmetros de preparação, como a velocidade de rotação do *spinner*, a temperatura de *annealing* e a concentração de compósito PANI/AuNPs.

Como técnica de caracterização, adotamos a análise do comportamento elétrico como função da frequência, por meio da espectroscopia de impedância elétrica. Por sua vez, com a ajuda da espectroscopia de absorção do ultravioleta ao visível e a caracterização $I \times V$ buscamos complementar e compreender os mecanismos de geração, transporte e recombinação de carga nessas nanoestruturas.

De forma a dar continuidade ao objetivo geral, delineiam-se os seguintes objetivos específicos.

- Preparar e caracterizar o compósito de PANI-AuNPs.
- Fabricar dispositivos que apresentem o efeito fotovoltaico.
- Investigar o comportamento elétrico por meio da variação da velocidade de rotação e da temperatura de *annealing* para os dispositivos do tipo P3HT:PCBO.
- Investigar a influência da concentração de compósito PANI-AuNPs sobre a mobilidade eletrônica e eficiência de conversão de potência dos dispositivos do tipo de PANI-AuNPs/MEH:PPV.
- Comparar o comportamento da mobilidade eletrônica e da eficiência para os diferentes dispositivos investigados.

Por fim, delineamos as seguintes hipóteses de investigação expostas a seguir:

- (H_1) O aumento da velocidade de rotação maximiza a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos.
- (H_2) o aumento da temperatura não altera a eficiência dos dispositivos.
- (H_3) o aumento da concentração de compósito PANI-AuNPs aumenta a geração e transporte de portadores carga nos dispositivos fotovoltaicos.

Desta maneira, a metodologia de estudo utilizada por meio das ferramentas de quimiometria do planejamento fatorial 2^2 com a análise estatística dos sistemas em estudo para a comprovação das hipóteses. As etapas da pesquisa podem ser divididas em 4 etapas: (a) preparação dos materiais

utilizados, (b) fabricação dos dispositivos fotovoltaicos a partir das variáveis definidas, (c) as medidas realizadas foram analisadas por meio da técnica de quimiometria e estatística, bem como (d) os resultados encontrados deram suporte às hipóteses H_1 e H_2 , ficando a hipótese H_3 não suportada.

O impacto da pesquisa está em utilizar técnicas complementares de caracterização elétrica por meio do uso da espectroscopia de impedância elétrica, ao invés de apenas a caracterização através de curvas de corrente elétrica versus potencial elétrico, e também analisar o comportamento de dispositivos fotovoltaicos compostos por sistemas híbridos orgânico-inorgânico com o uso de materiais como a polianilina e as nanopartículas metálicas.

Este trabalho está configurado em 6 capítulos. Neste Capítulo 1 figura a introdução, que trouxe uma breve síntese da investigação, a motivação para a pesquisa e as hipóteses. No Capítulo 2 é feita uma revisão das propriedades dos semicondutores orgânicos e de sua importância em aplicações para a tecnologia fotovoltaica, onde são utilizadas blendas nanoestruturadas à base de metamateriais plasmônicos. O Capítulo 3 consta de uma revisão das técnicas utilizadas para a preparação e caracterização elétrica com corrente alternada e óptica das amostras através da análise de impedância elétrica e de espectroscopia de absorção na região UV-vis. No Capítulo 4 são descritos os métodos de fabricação dos dispositivos fotônicos e o aparato experimental utilizado. Na sequência, o Capítulo 5 traz a discussão dos resultados e aplicações dos diversos semicondutores orgânicos em células solares. Finalmente, no Capítulo 6 apresentamos as principais conclusões e as perspectivas para novos trabalhos sobre o tema.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

Para o entendimento geral do nosso trabalho, neste capítulo apresentamos os principais conceitos sobre semicondutores orgânicos. Começamos discutindo a estrutura eletrônica e as propriedades de transporte de seus portadores de carga. Depois, analisamos o processo de conversão fotoelétrica à base de semicondutores orgânicos, o que é seguido por uma discussão objetiva sobre o princípio de funcionamento das células solares orgânicas, sua importância e a influência dos compósitos orgânicos nanoestruturados sobre a eficiência de células solares.

2.1 Propriedades e estrutura dos semicondutores orgânicos

Os polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de unidades menores denominadas monômeros, constituídas por um ou mais tipos de unidades e, em sua maioria, compostas de átomos de carbono e hidrogênio. Os polímeros são formadas por meio de ligações covalentes entre os átomos de carbono do ramo principal e que se estendem de centenas a milhares de unidades da cadeia. A classe especial dos polímeros condutores, também chamados de semicondutores orgânicos, compreende aqueles que apresentam uma estrutura conjugada, ou seja, uma alternância das ligações simples e duplas entre os átomos de carbono da estrutura principal.

De um modo geral, esses polímeros apresentam propriedades elétricas e ópticas semelhantes a materiais inorgânicos que associadas às características mecânicas e de processamento especiais,

tornam-os de grande interesse para a construção de dispositivos eletrônicos (Bundgaard and Krebs, 2007).

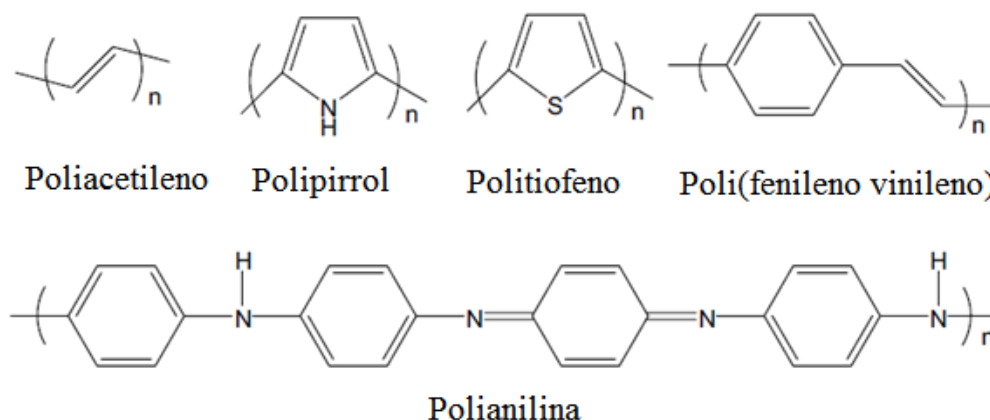


Figura 2.1: Principais polímeros condutores. (Santos, 2013)

As cadeias poliméricas são, em sua maioria, arranjos cristalinos unidimensionais, porém muitas dessas moléculas se organizam de forma amorfa ou semicristalina, com domínios desordenados e pequenas regiões cristalinas, resultantes do agrupamento ordenado das moléculas. Nesse caso, os portadores de carga que venham a ser fotogerados ou injetados terão localização espacial bem definida, contrapondo-se aos portadores de carga em semicondutores inorgânicos (Goetzberger et al., 2003).

A origem da pesquisa em processos de transporte eletrônico com moléculas orgânicas remonta ao trabalho de Szent-Gyorgyi (1946), onde se afirma que alguns processos biológicos ocorrem devido à transferência de elétrons entre cadeias poliméricas. Na sequência, Eley (1948) descobriu que para vários compostos orgânicos a condutividade elétrica varia com o inverso da temperatura. Em 1954 (Akamatu et al., 1954), foi verificado que a condutividade do complexo bromo-perileno era da ordem de $1 \Omega^{-1}cm^{-1}$, valor comparável à condutividade intrínseca do silício ($10^{-2} \Omega^{-1}cm^{-1}$). Mas o grande salto foi dado em 1977, quando da descoberta dos polímeros condutores como o poliacetileno (Shirakawa et al., 1977) que, após tratamento com espécies doadoras ou receptoras de elétrons, teria sua condutividade aumentada por um fator de mais de 10 ordens de magnitude. Esse fato despertou grande interesse devido à potencial utilização desse material como semicondutor orgânico, dando

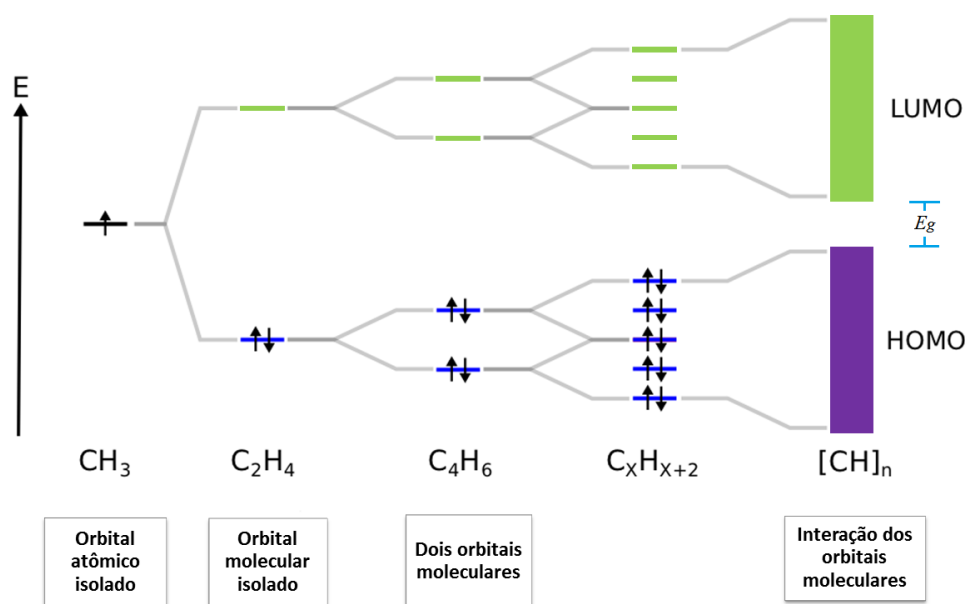


Figura 2.2: Níveis de energia dos orbitais moleculares para materiais semicondutores orgânicos e a estrutura de bandas para a molécula do poliacetileno. Adaptado de (Tiwari et al., 2013; Kaur et al., 2014)

origem a uma sistemática pesquisa sobre a síntese e aplicação desses polímeros, que passaram a ser também denominados de metais sintéticos (Gunes et al., 2007).

Para entender as características elétricas desses materiais, que passam de isolantes a condutores através de processos de oxi-redução (também chamado de *dopagem*) e apresentam mobilidade eletrônicas que variam entre $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V} \times \text{s}$ e $10^2 \text{ cm}^2/\text{V} \times \text{s}$, é preciso analisar a estrutura eletrônica do átomo de carbono, que pode ser descrita em termos de seus orbitais atômicos. Os orbitais moleculares permitem explicar a formação das ligações químicas entre átomos. No caso de cadeias poliméricas se destacam as ligações σ , resultantes da sobreposição construtiva dos orbitais p_x adjacentes oriundos da hibridização sp^2 do carbono pertencentes à cadeia principal da molécula, enquanto que os orbitais p_z se superpõem em planos perpendiculares, formando orbitais preenchidos π ou vazios π^* , associados ao compartilhamento cooperativo dos elétrons de valência, evidenciando o caráter semicondutor do material, conforme Fig. 2.2 (Park et al., 2009).

A interação entre os orbitais π produz um conjunto de estados eletrônicos que se assemelham ao modelo de bandas de energia, sendo HOMO o orbital ocupado de maior energia, que está associado ao

estado π ligante, e LUMO o orbital mais desocupado de mais baixa energia, associado ao estado π^* anti-ligante, de maneira equivalente às bandas de valência e de condução dos materiais inorgânicos. Orbitais π ligantes geram a banda de valência e os orbitais π^* anti-ligantes geram a banda de condução em semicondutores orgânicos. A região de energias proibidas, chamada de *bandgap* (E_g), pode ser identificada como a diferença entre os níveis dos orbitais HOMO e LUMO, o que em polímeros orgânicos corresponde a valores entre 1,0 eV a 6,0 eV. (Bundgaard and Krebs, 2007)

2.2 Células fotovoltaicas orgânicas

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos são uma classe de células solares que produzem energia elétrica a partir da luz solar utilizando polímeros orgânicos condutores. Isso se deve ao efeito fotovoltaico, descoberto por Edmond Becquerel em 1839, ao mergulhar em um eletrólito placas de platina recobertas com brometo de prata ou cloreto de prata; após expor o material à luz, ele notou o aparecimento de uma fotocorrente (Fonash, 2012). Em 1877, os americanos W. G. Adams e R.R Day usaram as propriedades fotocondutoras do selênio para construir a primeira célula solar de estado sólido. Bem mais tarde, em 1953, Calvin Fuller, químico do Bell Labs (New Jersey, EUA), dopou uma placa de silício com gálio, e uma outra com lítio, criando assim a primeira junção pn aplicadas à fotogeração, obtendo eficiências da ordem de 4,5 % (Ohring, 2001). A partir deste marco e aliado ao início da era espacial e da crise do petróleo, na década de 70, as células de silício dominaram o uso da tecnologia para dispositivos fotovoltaicos de primeira geração (Spanggaard and Krebs, 2004).

Concorrentemente ao desenvolvimento dos dispositivos inorgânicos, buscou-se o aperfeiçoamento das células solares orgânicas e fotoeletroquímicas. Pochettino, em 1906, e Volmer, em 1913, foram os primeiros a medir a fotocondução em moléculas de antraceno. Na década de 60 foi descoberto que muitos corantes (como o azul de metileno) possuíam propriedades semicondutoras, exibindo o efeito fotovoltaico. No início da década de 90 as células solares mais avançadas passaram a ser aquelas fabricadas com o uso de moléculas orgânicas sensibilizadas por corante, introduzidas por Michael Grät-

zel e Brian O'Regan, em 1991. As células de Grätzel eram constituídas por uma fina camada de corante orgânico fotossensível e produzia corrente elétrica pelo mecanismo fotoeletroquímico (Upadhyaya et al., 2013).

Em 1992, Sariciftci et al. (1992) criaram o primeiro dispositivo fotovoltaico orgânico de heterojunção, envolvendo os polímeros MEH:PPV e C₆₀. Na sequência, Yu et al. (1995) aprimoram a arquitetura da heterojunção, tendo seus dispositivos atingido eficiências da ordem de 4%. Atualmente, o efeito fotoelétrico é verificado em várias moléculas orgânicas de uso biológico como as porfirinas e ftalocianinas (Pop et al., 2014; Li and Diau, 2013).

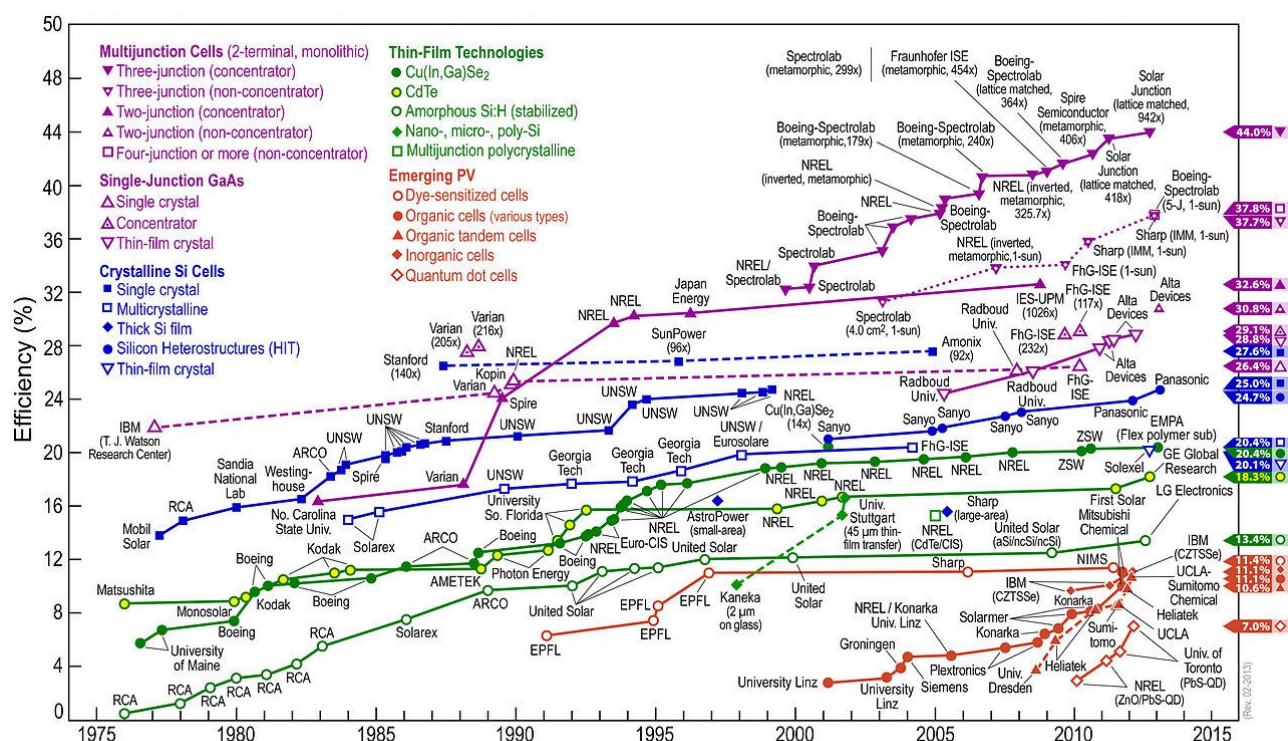


Figura 2.3: Registros de eficiência em Célula solares. (Tiwari et al., 2013)

Segundo Babu et al. (2013), os processos físicos fundamentais de conversão da luz em eletricidade com o uso de materiais orgânicos podem ser representados pelo esquema da Fig. 2.4, envolvendo 5 etapas: absorção da luz, difusão do exciton, dissociação do exciton, transporte dos portadores de carga e a coleta das cargas. A primeira fase é a da absorção dos fótons pela camada fotossensível, o

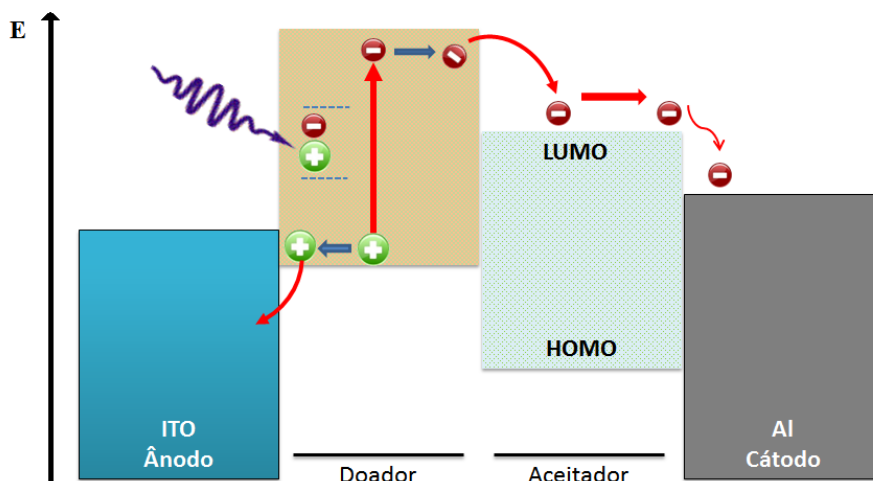


Figura 2.4: Diagrama de energia de uma células solar ilustrando o mecanismo de conversão fotoelétrica em células solares orgânicas de heterojunção polímero:fulereno. Nesses dispositivos a camada fotoativa contém um material doador e outro aceitador de elétrons. (Jørgensen et al., 2013)

que leva o elétron do polímero doador ao estado excitado, formando o par elétron-vacância¹, com a estrutura do tipo hidrogenóide que resulta da interação coulombiana, chamado de éxciton. Como ressaltam Deibel et al. (2010), semicondutores orgânicos que possuem elétrons π deslocalizados podem ser excitados na presença de luz, do nível HOMO para o nível LUMO e, na sequência, serem armadilhados pelas relaxações da rede e pela atração eletrostática. A diferença de energia entre os orbitais moleculares caracteriza em qual parte do espectro eletromagnético o material pode absorver radiação (He et al., 2012).

Na etapa seguinte, ocorrerá a difusão do éxciton pelo interior dos semicondutores, onde se dá a separação (dissociação) do éxciton em portadores de carga livres e, então, o efetivo transporte para a coleta nos eletrodos: os elétrons irão para o cátodo e as vacâncias para o ânodo, criando desta maneira a fotocorrente. Idealmente, todos os éxcitons criados devem chegar ao local de dissociação. Com isso, o comprimento de difusão (ℓ) deve ser no mínimo igual à espessura (L) da camada semicondutora. Caso contrário, os éxcitons terminam por se recombinar sem que contribuam para a corrente elétrica fotoinduzida. O comprimento de difusão para células solares poliméricas reportadas por Brabec et al.

¹ O termo vacância, também chamado de buraco, refere-se ao estado do nível HOMO não preenchido por elétrons, que pode ser tratado como uma partícula de carga positiva com uma mobilidade elétrica característica.

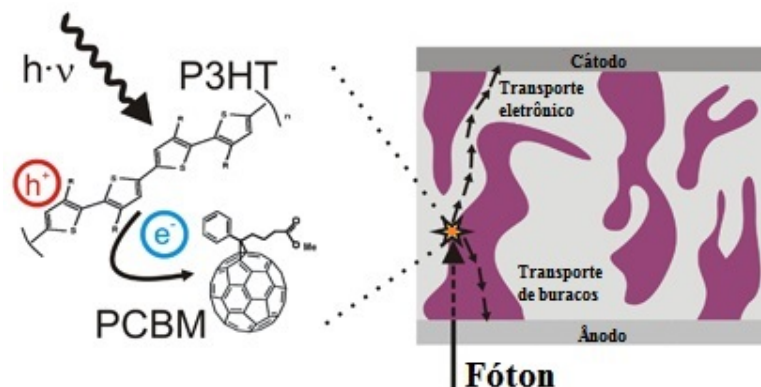


Figura 2.5: Ilustração do processo de transferência de carga fotoinduzida na matriz semicondutora de células solares de plástico. Adaptado de (Gunes et al., 2007)

(2011) é da ordem de 20 nm, a depender dos polímeros semicondutores utilizados (Vanlaeke et al., 2006).

Para que um dispositivo fotovoltaico seja eficiente é necessário que a dissociação dos éxcitons seja maximizada, com as cargas geradas sendo transportadas para os eletrodos em um tempo inferior a seu tempo de vida (τ_n), e sem que antes haja recombinação. Para que isso ocorra, no entanto, se faz necessária a presença de um campo elétrico intrínseco ao dispositivo. Esses campos locais podem ser fornecidos através de campos elétricos externamente aplicados às junções semicondutoras. Os campos elétricos nestas interfaces são oriundos das diferenças na estrutura dos materiais que compõem os eletrodos, criando uma barreira de potencial que possibilita a dissociação dos éxcitons em portadores de cargas livres (Brabec et al., 2011).

O tipo de arquitetura de célula solar orgânica que busca otimizar o transporte de carga é a heterojunção volumétrica. De acordo com Heeger et al. (2012), a heterojunção volumétrica foi criada com o propósito de diminuir a perda de eficiência devido à recombinação dos portadores de carga, uma vez que neles as fases doadora e aceitadora estão interpenetradas de maneira bicontínua, o que maximiza a área fotogeradora de carga e reduz o comprimento de difusão para os eletrodos e, conseqüentemente, leva à produção de uma maior quantidade de energia (Proctor et al., 2013).

Para Deibel and Dyakonov (2010), o dispositivo fotovoltaico orgânico de heterojunção volumétrica consiste basicamente do ânodo, geralmente um óxido condutor transparente a uma ampla

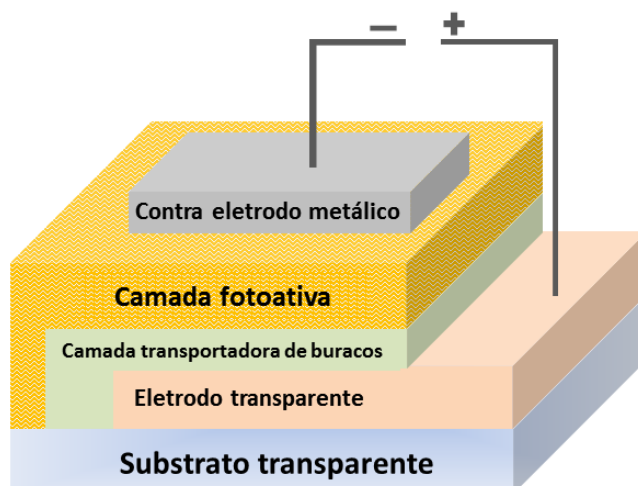


Figura 2.6: Arquitetura esquemática de um dispositivo fotovoltaico orgânico: a luz solar atravessa o substrato transparente e é absorvida na camada fotoativa. A corrente fotogerada na camada fotoativa do dispositivo é coletada pelos eletrodos. Adaptado de (Gunes et al., 2007)

faixa do espectro, que recobre um substrato igualmente transparente, e no qual é depositada a camada fotoativa composta de uma blenda de semiconductor orgânico e fulereno (Vanlaeke et al., 2006). Por fim, é evaporado o cátodo metálico (frequentemente alumínio por ajustar melhor o valor da barreira de potencial intrínseca dos dispositivos). Desta maneira, a estrutura multicamada empilhada de uma célula solar polimérica é apresentada na Fig. 2.6.

De acordo com o trabalho de Spanggaard and Krebs (2004), os dispositivos com a estrutura da Fig. 2.6 contêm camadas transportadoras de buracos (*HTLs - Hole Transport Layers*), que fazem com que os níveis de função trabalho² (φ) do eletrodo transparente fiquem próximos ao nível HOMO do ânodo, otimizando a injeção, a mobilidade dos buracos e minimizando o acúmulo local de cargas ao promover a redução da altura da barreira de potencial na junção ânodo/semiconductor. Isso, além de prevenir a oxidação da região ativa, no caso dos óxidos condutores transparentes. Um dos polímeros largamente empregados para a camada transportadora de buracos é PEDOT:PSS que apresenta como principal característica formar um filme de alta qualidade, insolúvel nos solventes da camada semicondutora fotosensível (Zahid et al., 2014).

² A função trabalho de um metal é definida como a diferença de energia entre o nível do vácuo e o nível de Fermi do material.

Comportamento elétrico de uma célula solar

De modo a permitir comparações e melhor caracterizar os dispositivos fotovoltaicos, alguns parâmetros são importantes para a determinação de sua qualidade. A partir da Fig. 2.7a, podemos identificar grandezas que refletem a cinética do processo de transferência de carga fotoinduzida e estabelecer curvas de intensidades importantes. A primeira delas é a *tensão de circuito aberto* (V_{OC}), que é o valor de tensão medida nos terminais da célula quando a corrente medida é zero, ou seja, quando temos um circuito aberto. O valor de V_{OC} está intimamente relacionado com a medida do valor do *bandgap* dos semicondutores constituintes da camada fotoativa (Yu et al., 1995).

A *densidade de corrente de curto circuito* (J_{SC}) é a densidade de corrente gerada quando o dispositivo está sob iluminação, mas sem tensão externa aplicada a ele, o que reflete seu desempenho na coleta de cargas fotogeradas. Outro parâmetro de destaque é o *fator de preenchimento* (FF) que é o percentual de energia elétrica que pode ser extraída em relação a uma célula solar de comportamento ideal, sendo definida como a razão entre o valor da potência máxima gerada pelo dispositivo e a potência ideal definida pelo produto da $I_{SC}V_{OC}$ (Zahid et al., 2014), na forma:

$$FF = \frac{P_{máx}}{P_{ideal}} = \frac{J_{máx}V_{máx}}{J_{SC}V_{OC}}, \quad (2.1)$$

onde $J_{máx}V_{máx}$ são os valores da densidade de corrente e da tensão que maximizam o valor da potência produzida pelo dispositivo. De maneira geral, os dispositivos fotovoltaicos possuem o fator de preenchimento (FF) entre 0,7 e 0,8. (Hoppe and Sariciftci, 2004)

Por fim, Cai et al. (2010) quantificam a qualidade de uma célula solar através da *eficiência de conversão de potência* (η_{cel} ou PCE), também chamada eficiência quântica externa, a qual determina o quanto da potência luminosa incidente na célula solar é efetivamente convertida em potência elétrica. Ambas são definidas, segundo Yang and Uddin (2014), como a razão entre o número de pares de carga produzidos e não recombinados, coletados nos eletrodos e o número de fótons incidentes por comprimento de onda (Smestad, 2002), ou seja,

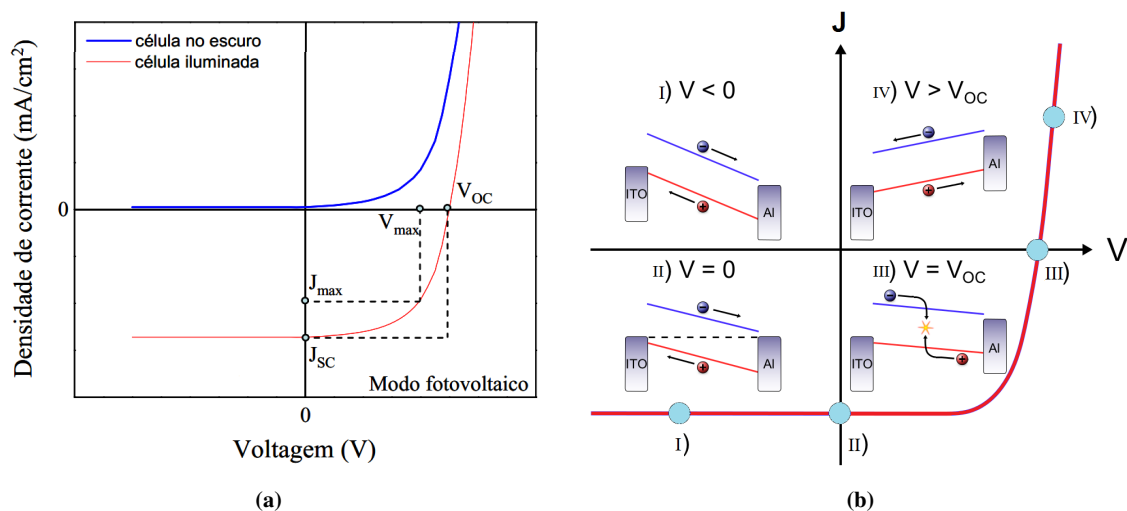


Figura 2.7: Em (a) curva de retificação $I \times V$ característica da resposta elétrica para uma típica célula solar no escuro e sob iluminação. Em (b) interpretação do comportamento elétrico da célula sob iluminação: I) para a polarização reversa, todos os portadores de carga gerados são extraídos. II) na condição de curto-circuito, o campo elétrico interno é apenas devido à diferença de funções de trabalho dos eletrodos. Para III) nas condições de circuito aberto, temos que a geração de portadores de carga é compensada pela taxa de recombinação. Já para IV), quando sistema está submetido a uma alta polarização direta, há o fluxo invertido de corrente e injeção de cargas pelos eletrodos. Adaptado de (Kern, 2014).

$$\eta_{cel} = \frac{P_{max}}{I_0} = \frac{FFV_{OC}J_{SC}}{I_0} . \quad (2.2)$$

Na absorção de luz por polímeros semicondutores, nem sempre os fótons incidentes são responsáveis pela criação dos portadores de carga. A escolha do semicondutor apropriado deve levar em conta sua estrutura eletrônica e a relação com o espectro solar. Um semicondutor que converte com eficiência fótons deve possuir a sua banda proibida próxima ao valor máximo de energia do espectro solar incidente, que é algo em torno de 1,41 eV.

Mesmo com o desenvolvimento científico e tecnológico recente, várias questões ainda se constituem em desafios, como reportam Veldman et al. (2009) e Smestad (2002); assim, ainda persistem dúvidas sobre como conseguir o aumento da eficiência de células solares orgânicas. Os pontos mais críticos são a degradação térmica e fotoquímica, e a garantia da estabilidade morfológica para vários

ciclos de operação. Por fim, a durabilidade e a performance dessas células são também fatores cruciais para sua implantação comercial e produção em escala industrial (Goetzberger and Hebling, 2000).

2.3 Materiais da camada fotoativa

A busca de novos materiais orgânicos semicondutores com propriedades ópticas e elétricas apropriadas para aplicação em células solares orgânicas tem despertado uma extensa pesquisa na área de síntese de materiais durante as últimas duas décadas, o que resultou no aumento nos valores de eficiência produzidos a partir do uso de polímeros semicondutores devido a uma melhor absorção e otimização das propriedades de transporte de portadores em sistemas fotovoltaicos. Nesta seção iremos introduzir os semicondutores orgânicos doadores e receptores de elétrons utilizado nas blendas poliméricas que usamos para a fabricação dos dispositivos tratados neste trabalho (Gunes et al., 2007).

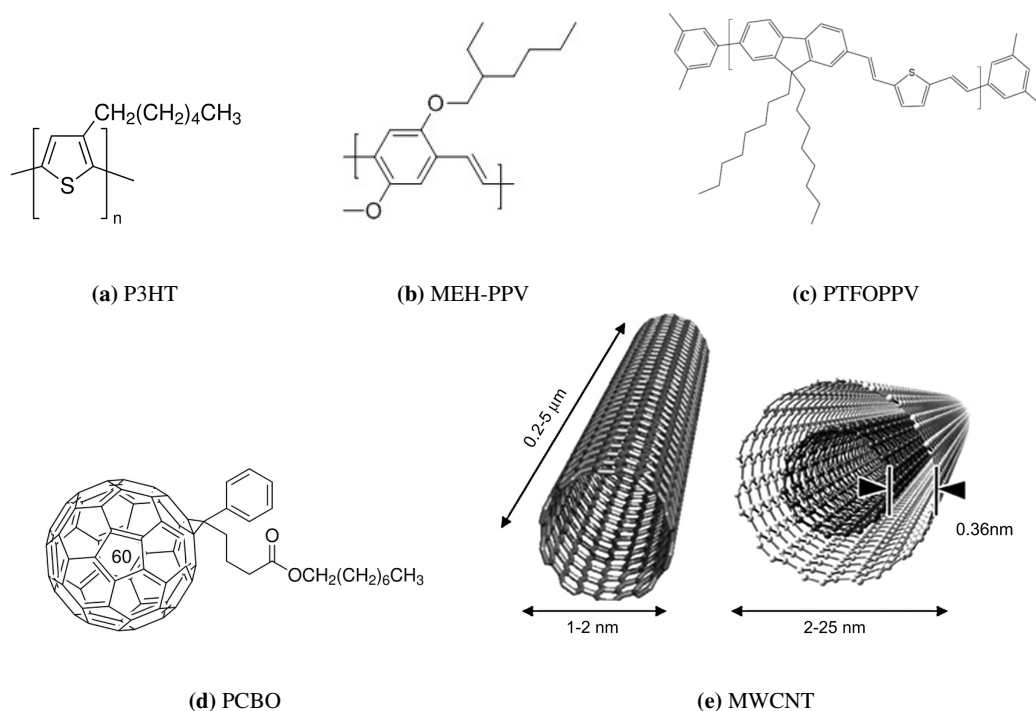


Figura 2.8: Estrutura molecular e representação dos materiais poliméricos fotoativos usados em dispositivos fotovoltaicos. Os principais semicondutores usados como doadores eletrônicos: em (a) P3HT, (b) MEH-PPV e (c) PTFOPPV. Como receptores eletrônicos nas blendas poliméricas temos o (d) PCBO e os (e) nanotubos de carbono de parede múltipla (Gunes et al., 2007).

Os materiais doadores de elétrons, ou simplesmente doadores, usados em células solares de plástico são em sua grande maioria semicondutores orgânicos. Os polímeros doadores tratados neste trabalho são poli-3-hexiltiofeno-2,5-di-il (P3HT) e o 2-metoxi,5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno (MEH-PPV). Já os materiais receptores de elétrons (ou simplesmente aceitadores) que se destacam são formados por compostos extremamente eletronegativos, com um nível LUMO posicionado de maneira a permitir uma transferência de carga a partir do nível LUMO do doador. Apesar da pesquisa extensiva, aqueles com melhor desempenho ainda são os materiais da classe dos fulerenos, como o C_{60} e suas variantes funcionalizadas, utilizados desde 1995 (Brabec et al., 2011).

2.4 Polianilina

A polianilina (PANI) é um polímero condutor de uma família de compostos onde os anéis aromáticos são conectados entre si por átomos de nitrogênio com diferentes graus de oxidação permitindo a formação de compostos estruturalmente idênticos mas com propriedades físico-químicas diferentes. Isso tem despertado muita atenção para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas devido a sua estabilidade mecânica e características ópticas e eletrônicas (Yoon et al., 2010).

A PANI, descoberta em 1862 como corante, foi identificado como um dos primeiros polímeros condutores somente em 1980, quando foram feitos estudos de condutividade. Nesta mesma época, reportam-se estudos do eletrocromismo da PANI (Ameen et al., 2010). Há muito interesse na pesquisa de sistemas conjugados devido às propriedades metálicas que adquirem quando são altamente dopados. Suas propriedades de transporte, comportamento tanto metálico e não metálico, são altamente influenciadas pelo nível de dopagem e desordem estrutural.

Nos últimos anos, novas metodologias vêm sendo desenvolvidas para a preparação de nanoestruturas à base de PANI, como nanofios (Tang et al., 2012), nanofibras (Ayad et al., 2014) e nanotubos (Huang et al., 2011). Devido a PANI possuir um átomo de nitrogênio que serve de ligação para os anéis benzênicos, é possível uma variação no estado de oxidação da cadeia e, com isso, sua

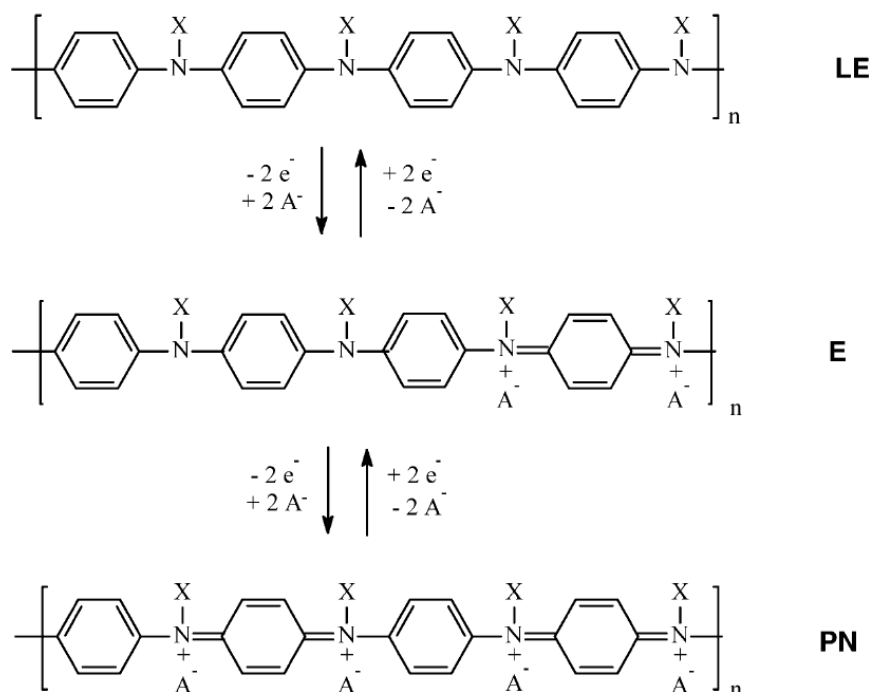


Figura 2.9: Estados de oxidação da cadeia de PANI mostrando os mecanismos de oxi-redução, onde X correspondem a radicais alquila, A^- a ânions móveis para os estados leucoesmeraldina (LE), pernigranilina (PN) e estado esmeraldina (E) (Blomquist et al., 2006).

estrutura e propriedades podem ser facilmente alteradas através de mecanismos de polimerização e dopagem. Os três principais estados de oxidação para a PANI são: leucoesmeraldina base, esmeraldina base e pernigranilina base (ver Fig. 2.9).

Tabela 2.1: Propriedades eletro-ópticas diante dos diversos estados de oxidação permitidos para a PANI. (Faez, 2000)

Estado de oxidação	Picos de Absorção ($\lambda_{máx}$) (nm)	Comportamento elétrico	Característica
Leucoesmeraldina	310	isolante	completamente reduzida
Sal de esmeraldina	320, 420, 800	condutora	parcialmente oxidada
Base esmeraldina	320, 620	isolante	parcialmente oxidada
Pernigranilina	320, 530	isolante	completamente oxidada

De acordo com a Tabela 2.1, apenas a forma parcialmente oxidada isto é, o sal de esmeraldina, de coloração verde, é condutora. Ela é obtida pela protonação dos nitrogênios da estrutura do polímero,

formando o sal, o que promove o aumento da condutividade de aproximadamente 10^{-10} S/cm para valores de 1 S/cm, comparável em valor aos semicondutores inorgânicos (Ameen et al., 2010).

O fato de a PANI ser um material leve e com elevada condutividade faz deste polímero um material com alto potencial para aplicações tecnológicas. Devido aos valores de condutividade alcançados, durabilidade, tempo de vida e processabilidade, ainda não é possível a substituição de metais pela PANI, ou por qualquer outro polímero condutor, em dispositivos eletrônicos. Contudo, para diversas aplicações tecnológicas os polímeros condutores têm se mostrado indispensáveis. As áreas de aplicação da PANI são vastas, como por exemplo em baterias, supercapacitores, sensores, diodos, tintas anticorrosivas (Ameen et al., 2010).

Novas técnicas de processamento para a PANI têm levado em consideração a adição de nanopartículas ao polímero com o objetivo de nanoestruturar o material e desenvolver funcionalidades específicas. Desta maneira, neste trabalho utilizamos o compósito de nanopartículas de ouro em matriz de PANI para aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Isso porque, no momento, nosso interesse está em identificar o comportamento elétrico desse material quando utilizado em células solares.

Ao podermos estimar a mobilidade eletrônica e a eficiência de conversão de energia se torna possível entender o perfil condutor no interior desses dispositivos, permitindo identificar as variáveis que influenciam no desempenho elétrico. Portanto a importância da revisão da literatura está em compreendermos os aspectos conceituais acerca da tecnologia fotovoltaica e dos mecanismos de transferência de carga nos semicondutores orgânicos para as diversas aplicações em eletrônica molecular.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

Neste capítulo são abordados os aspectos experimentais relacionados ao processo de preparação dos filmes finos para a camada fotoativa e a técnica de confecção do eletrodo metálico que compõe os dispositivos fotoelétricos poliméricos. Por fim, concluiremos com a descrição da caracterização eletrônica por meio da espectroscopia de impedância elétrica e da caracterização óptica com a espectroscopia de absorção na região UV-VIs e a espectroscopia de fotoluminescência. Veremos que, desta maneira, podemos modelar a cinética de injeção, transporte, acúmulo e recombinação dos portadores de cargas e, com isso, estabelecer um modelo físico que conduza a informações importantes sobre o mecanismo de conversão de energia nas células solares orgânicas em estudo.

3.1 Técnicas de preparação

Para produzir filmes homogêneos e reprodutíveis à base de materiais orgânicos é necessário ter domínio dos métodos de preparação dos substratos, das técnicas de deposição das soluções e da confecção dos eletrodos metálicos. Neste trabalho, o método de recobrimento utilizado para a deposição das soluções foi o *spin-coating*. Vamos falar um pouco também sobre a evaporação térmica para fabricação de filmes finos metálicos, que foi a técnica por nós usada para a construção do contra-eletrodo metálico sobre os filmes finos constituintes da camada fotoativa, tendo sido o alumínio o metal utilizado para a confecção do cátodo dos dispositivos.

3.1.1 Deposição de filmes finos orgânicos por *spin-coating*

Para a fabricação de dispositivos eletrônicos à base de materiais poliméricos isolantes ou semicondutores, se faz necessário preparar filmes finos uniformes, homogêneos e estruturados com uma só camada, com espessuras controladas na faixa de dezenas de nanômetros até algumas dezenas de micrômetros. Isso tem levado a grandes avanços no desenvolvimento de diversos componentes da indústria eletrônica e de litografia tradicional para semicondutores. (Lawrence, 1988)

De forma geral, como detalham Mouhamad et al. (2014), a construção de filmes por deposição e espalhamento de soluções por meio da ação de forças centrífugas sobre substratos em rotação com frequência e tempo pré-estabelecidos é hoje uma técnica robusta. Ela é largamente usada por sua

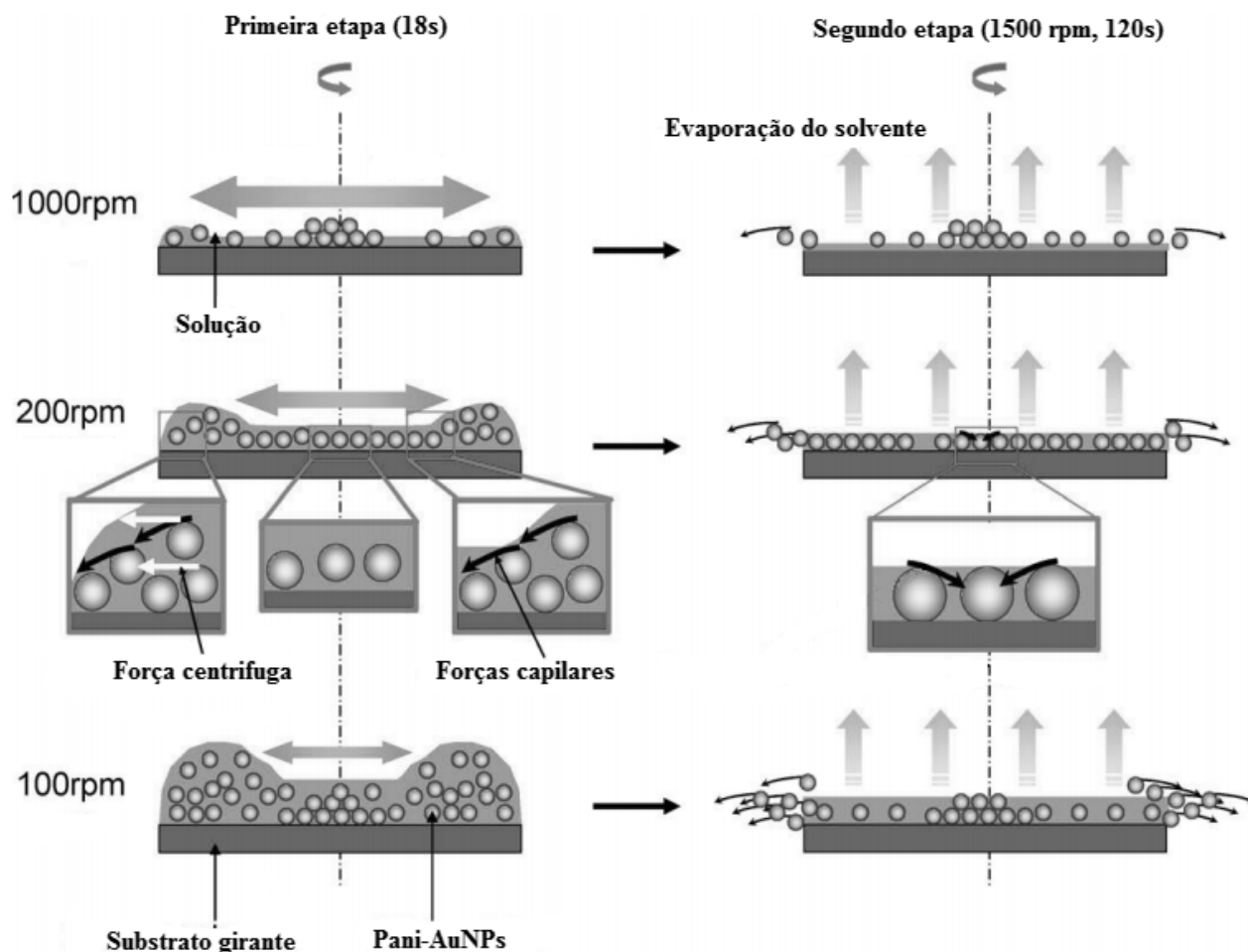


Figura 3.1: Etapas do processo de formação de filmes finos por *spin-coating*.

simplicidade na formação de películas semi-cristalinas sobre superfícies planas de área relativamente grandes. (Chen et al., 2013)

As várias etapas do *spin coating* pressupõem que o substrato está localizado sobre um disco que gira, denominado *spin coater*, onde é dispersada a solução investigada. Em seguida, o equipamento é ligado (estágio *spin-up*) e inicia sua rotação, espalhando o material pela superfície do substrato onde há a formação do filme e perda de material pelas bordas do substrato. Na sequência, ocorre o estágio de *spin-off*, o qual se inicia com a diminuição da velocidade de rotação $\omega(t)$. E, por fim, ocorre a evaporação do solvente. (Norrman et al., 2005)

Segundo Emslie et al. (1958), a compreensão dos mecanismos fundamentais que determinam os aspectos morfológicos, como a rugosidade e a espessura dos filmes confeccionados, dependem de parâmetros como a aceleração e velocidade angular, bem como do tempo de rotação do *spin-coater*. Além disso, a tensão superficial e fatores de natureza reológica da solução, tal como a concentração e a temperatura de *annealing* também favorecem a retenção da fina camada do material sobre o substrato (Lawrence, 1988).

O trabalho de Jiang and McFarland (2004) mostrou que para um solvente líquido as grandezas que influenciam as características morfológicas e geométricas dos filmes finos por *spin-coating* são a velocidade de rotação, o tempo de rotação e a taxa de evaporação do solvente ao longo do processo, o que permite controlar a espessura final do filme. Para este caso a espessura apresenta valores que são inversamente proporcional inversamente proporcionais à velocidade final do estágio de *spin-up* e à raiz quadrada da duração da rotação, o que está de acordo com o modelo de Middleman (1987) para a deposição por *spin-coating* de blendas poliméricas, ou seja,

$$e = \frac{A}{\omega\sqrt{t}} \quad (3.1)$$

onde e a espessura do filme, A é a uma constante relacionada com a viscosidade da solução e sua densidade, e t é o tempo de rotação.

Uma das grandes vantagens do uso de *spin coating* é que, ao definir o protocolo de fabricação, pode-se obter de maneira rápida filmes finos reprodutíveis e com qualidade (Chang et al., 2013).

3.1.2 Deposição de filmes finos metálicos por evaporação térmica

Os filmes finos de materiais metálicos desempenham uma função essencial na tecnologia fotovoltaica orgânica, sendo utilizados tanto na conexão da região fotoativa das células solares com os circuitos elétricos externos, quanto na comunicação dos *clusters* de células individuais em painéis solares ou no isolamento das camadas fotocondutoras e, por fim, como fonte de portadores de carga ou como barreira eletrônica de potencial. (Kern, 1991)

Os filmes finos metálicos podem ser condutores, semicondutores e até mesmo isolantes e são geralmente produzidos por *sputtering* ou depositados a partir dos métodos químicos de vapor (Kern, 1991). A técnica de deposição de filmes finos metálicos por evaporação térmica consiste em colocar o substrato a ser recoberto em uma câmara de deposição em ambiente de alto-vácuo (10^{-6} torr), de modo a reduzir o efeito de contaminantes como o oxigênio e água. No ambiente a vácuo deve ainda existir uma fonte de energia para prover a fusão do material metálico a ser evaporado.

A evaporação térmica resistiva utilizada neste trabalho consiste em colocar o substrato na câmara de deposição onde o material metálico (Al, Pt ou Au) aquecido por meio de uma corrente elétrica que passa através de um cadinho ou filamento metálico não refratário como Tungstênio (W), Tântalo (Ta), Molibdênio (Mo) ou materiais cerâmicos, até que seu ponto de fusão seja atingido. O material evaporado é então condensado no substrato que se localiza acima do cadinho. (Boxman et al., 2008)

3.2 Técnicas de caracterização

Neste trabalho utilizamos diversas técnicas de caracterização para investigar as células solares fabricadas. A espectroscopia de impedância elétrica associada a medidas de corrente-tensão nos

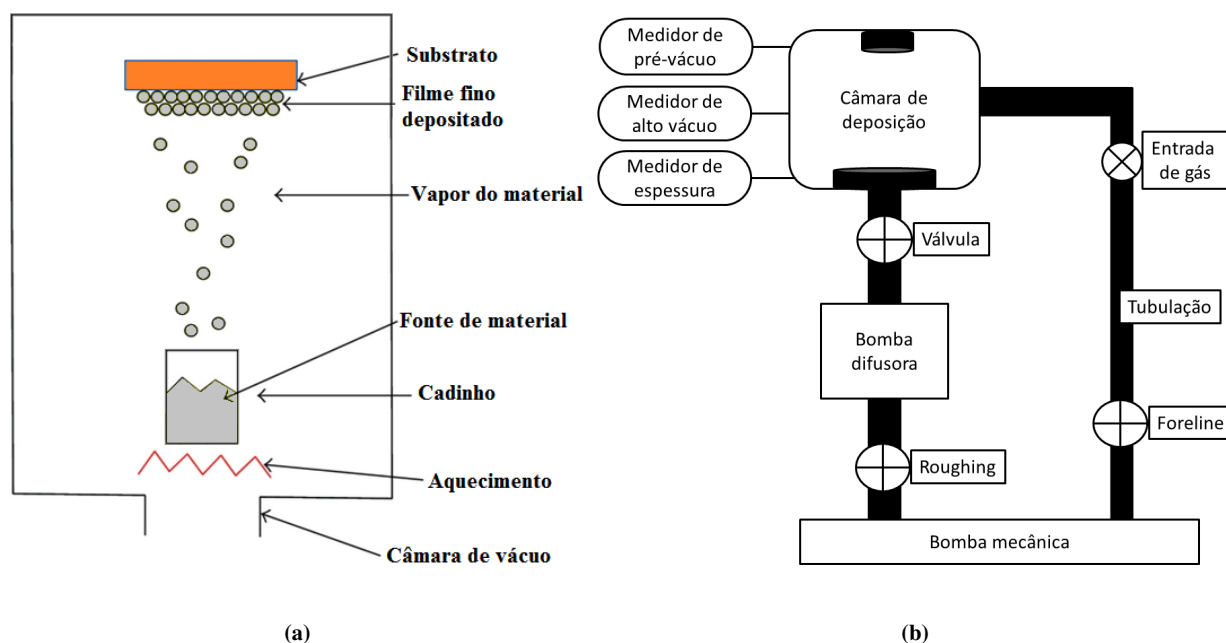


Figura 3.2: Montagem experimental do sistema de vácuo para confecção dos eletrodos metálicos pela técnica de evaporação térmica. Em (a) ilustração do mecanismo de construção dos filmes finos metálicos que ocorre na câmara de deposição. Em (b) esquema do *setup* experimental do sistema de produção de alto vácuo da câmara de deposição. Adaptado de (Maissel and Glang, 1995)

permite determinar, além dos parâmetros eletrônicos essenciais das células solares, o tempo de vida e o comprimento de difusão do elétron e, por fim, estimar a taxa de recombinação dos pares elétron-buraco. A espectroscopia de absorção ótica é uma ferramenta poderosa para a análise da pureza e composição da amostra, bem como na determinação do *bandgap* dos polímeros. Neste sentido, serão expostos a seguir os principais detalhes de cada uma dessas técnicas.

3.2.1 Espectroscopia de impedância elétrica

A espectroscopia de impedância elétrica é uma ferramenta de investigação das propriedades e da qualidade de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, uma vez que podemos monitorar o comportamento elétrico e os efeitos de processos relacionados com mudanças de composição e morfologia na dinâmica de transporte dos portadores de carga. (Khelifi et al., 2014)

A impedância elétrica é uma generalização do conceito de resistência elétrica no regime de corrente alternada, onde a diferença de fase entre a corrente elétrica e o potencial é levada em consideração. Essa grandeza foi primeiramente introduzida por Oliver Heaviside no ano de 1880, e pode ser matematicamente expressa como

$$Z(t) = \frac{V(t)}{i(t)} = |Z|e^{-i\phi} = Z' + jZ'' , \quad (3.2)$$

onde $|Z|$ é o módulo da impedância, ϕ é a diferença de fase entre a corrente medida e a tensão aplicada ao sistema, em geral na forma $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$, e ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$), $Z' \equiv \text{Re}(Z)$ e $Z'' \equiv \text{Im}(Z)$. Desta maneira, garante-se que a corrente gerada terá a mesma frequência (ω) da perturbação de excitação, embora defasada de ϕ . (Garcia-Belmonte et al., 2008; Perrier et al., 2012)

De uma maneira geral, a técnica consiste em colocar a amostra sob investigação entre dois eletrodos e aplicar um estímulo elétrico. Com a polarização do material obtém-se parâmetros importantes, que podem ser divididos em duas categorias gerais: aqueles pertinentes ao material (*bulk*), tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de portadores, etc, e aqueles pertinentes à interface material/eletrodo, como a capacitância, coeficiente de difusão, taxas de injeção e recombinação de carga, dentre outras. (Chenvidhya et al., 2003)

No espectro de impedância, a componente real Z' e imaginária Z'' (vide Eq. 3.2) são representadas pelo diagrama de Nyquist, com uma frequência correspondente, onde o eixo das abscissas está associado à componente real da resposta elétrica, e o eixo das ordenadas à componente imaginária. (Arredondo et al., 2014)

Dessa maneira, para descrever características diferentes de uma mesma medida outras formas de representação podem ser elencadas, como no chamado diagrama de Bode, que descreve a relação $\log |Z| \times \log \omega$ para evidenciar os processos de relaxação que ocorrem em uma dada frequência denominada de frequência de relaxação (ω_o).

Fisicamente, um dispositivo optoeletrônico é caracterizado por um comportamento resistivo e/ou capacitivo descritos por circuitos elétricos equivalente compostos por resistores e/ou capacitores.

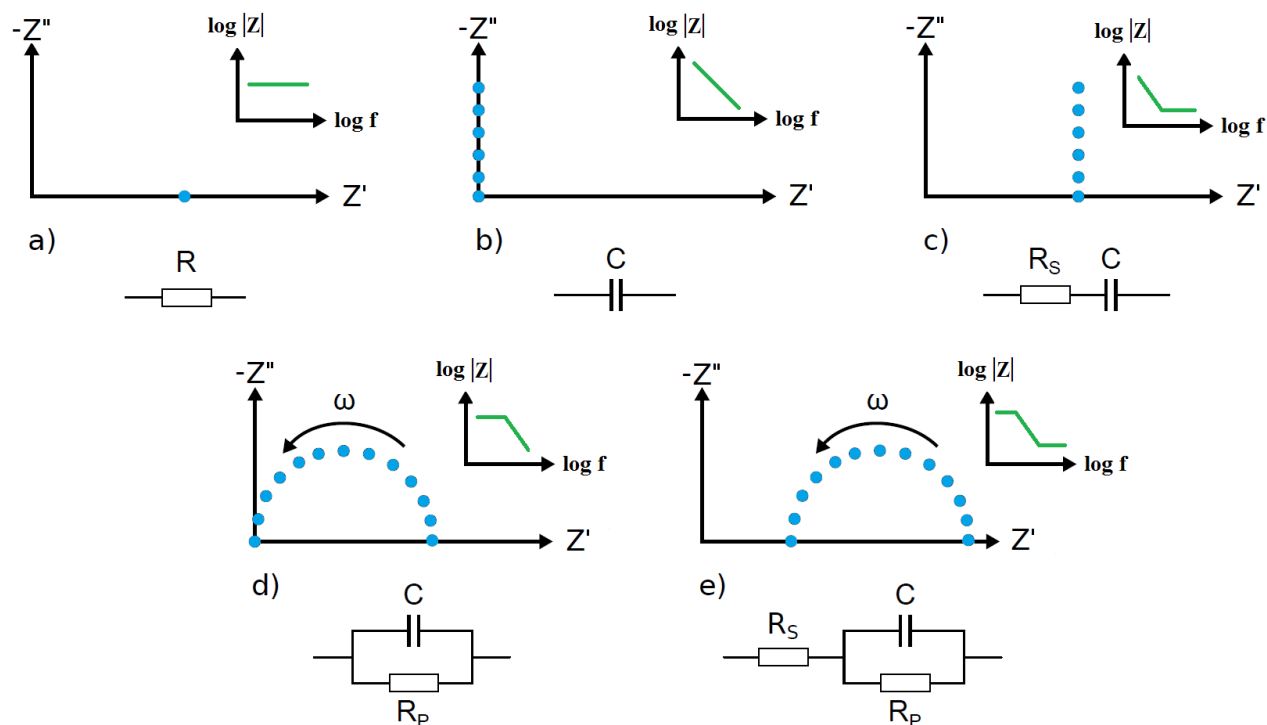


Figura 3.3: Circuitos equivalentes para diferentes diagramas de Nyquist. Em (a) resistência ôhmica corresponde a um ponto no eixo das abscissas, enquanto em (b) a dependência da frequência em um capacitor resulta em uma linha perpendicular à abscissa. Em (c), a resistência e a capacitância são conectadas em série, com a linha do capacitor deslocada pelo valor da resistência R_S da abscissa. Adaptado de (Khelifi et al., 2011)

res cuja impedância depende da frequência conforme os gráficos mostrados na Fig. 3.3 e descrito matematicamente na Tabela 3.1.

Nas Figs. 3.3d e 3.3e temos um semicírculo no diagrama de Nyquist, que é aquele associado a um circuito R e C em paralelo com um tempo de relaxação (τ) dado por $\tau = RC$. Este tempo de relaxação tem uma correspondência com o ponto máximo do semicírculo que fisicamente, para um sistema ideal equivale a $Z' = Z''$.

De um modo geral, o estudo da impedância complexa por circuitos equivalentes é uma maneira conveniente para a modelagem das características elétricas de sistemas fotoeletroquímicos. Pela combinação de capacitores e resistores associados de diferentes maneiras, e seu ajuste apropriado, se torna possível a descrição do comportamento de condução e acumulação de carga entre interfaces de materiais diferentes. (Kim et al., 2013)

Um importante circuito elétrico é o circuito de Randles, Fig. 3.3e, que é um dos mais utilizados para descrever os parâmetros elétricos fundamentais de um dado sistema. Ele é constituído de uma resistência r em série com um circuito RC. A impedância do conjunto é dada por $Z = Z_r + Z_{RC}$, onde $Z_r = r$ e

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + i\omega C = \frac{1 + i\omega RC}{R}; \quad (3.3)$$

de onde, então:

$$Z_{RC} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \Rightarrow Z = r + \frac{R}{1 + i\omega RC}. \quad (3.4)$$

Portanto, tomando o complexo conjugado da Eq 3.4, facilmente encontramos a equação de uma circunferência centrada em $(r + R/2; 0)$, conforme a Eq. 3.5. Portanto, o diagrama Nyquist para sistemas que apresentam o comportamento de Randles é bem descrito como uma semicircunferência, na forma (Marchesi and Pereira, 2014)

$$\left[Z' - \left(r + \frac{R}{2} \right)^2 \right] + \left(Z'' \right)^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2. \quad (3.5)$$

A impedância para sistemas reais encontrada por circuitos equivalentes nem sempre apresenta o comportamento de acumulação de carga igual ao de um capacitor ideal. Nesse caso, como ferramenta de ajuste utilizamos o elemento de fase constante (CPE), que possui uma impedância dada pela forma

$$Z^{CPE}(\omega) = \frac{Z_0}{(i\omega)^n}, \quad (3.6)$$

Tabela 3.1: Elementos do circuito equivalente para análise por impedância elétrica. Adaptado de (Kim et al., 2013)

Elemento	Símbolo	Impedância
Resistência	R	R
Capacitância	C	$\frac{1}{i\omega C}$
Elemento de fase constante	Q_n	$\frac{(i\omega)^{-n}}{Q_n}$

onde n assume valores menores do que 1 (capacitor ideal). A principal explicação para este comportamento refere-se a aspectos morfológicos, tais como a rugosidade da superfície do filme depositado, que muitas vezes modifica a distribuição de carga quando da aplicação de um campo elétrico. (Arredondo et al., 2014)

3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

A espectroscopia de absorção caracteriza-se pelas informações sobre a distribuição de estados eletrônicos a partir da interação da radiação com a matéria. O espectro de radiação eletromagnética pode ser dividido em diferentes regiões, a depender do comprimento de onda, com destaque para as regiões do ultravioleta distante (1 a 185 nm), ultravioleta próximo (185 a 400 nm), visível (400 a 700 nm) e uma porção do infravermelho próximo (700 a 1100 nm).

Ao interagir com a radiação de um determinado comprimento de onda, uma molécula pode mudar de estado eletrônico devido à absorção da energia, quando esta for suficiente para que ocorra a transição dos elétrons para um estado de energia mais elevada por meio do processo de absorção da radiações ultravioleta e visível depende da interação dos ftons de luz com a estrutura das moléculas, e é característica para cada substância química. Quando a energia dos fotões incidentes é suficiente, ocorre transição de elétrões de um estado de menor energia para um estado de maior energia.



onde uma espécie atômica ou molecular D absorve uma energia hc/λ da radiação eletromagnética e forma a espécie excitada D^* .

As características de cada transição eletrônica entre um estado de energia e outro dependem dos tipos de orbitais moleculares envolvidos no processo de absorção, os quais estão relacionados aos estados de vibração e rotação. Podemos destacar os orbitais moleculares que são originados da sobreposição dos orbitais atômicos individuais s e p e que são subdivididos em três classes principais

através da ligação química envolvida; os orbitais σ e π são ligantes, σ^* e π^* são os orbitais antiligantes e os orbitais não ligantes n , o que possuem elétrons não envolvidos diretamente na ligação e tipicamente se situa na camada de valência (Wiethaus, 2010).

Diante da estabilidade das ligações σ , as transições entre os orbitais ligantes e antiligantes necessitam de muita energia. Portanto, as bandas de absorção só aparecem no ultravioleta distante. Porém as transições observadas entre os elétrons n para o σ^* ocorrem na região do UV-próximo e precisam de menos energia do que as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ acontecendo nas regiões de 150 nm 200 nm. As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são frequentes em compostos orgânicos insaturados e têm picos de absorção situados entre 200 nm e 1000 nm (Wiethaus, 2010).

O tempo de vida da espécie excitada costuma ser da ordem de nanosegundos, sendo sua existência medida através dos processos de relaxação, dos quais os tipos mais comuns são as conversões na forma de calor, re-emissão, fluorescência ou fosforescência. Em moléculas grandes, a excitação eletrônica pode ser relativamente localizada por grupos responsáveis pela absorção, denominados de cromóforos, que em sua maioria são aqueles que possuem ligações π -conjugadas e absorvem na região do visível.

Desta maneira, os diferentes comprimentos de onda de absorção tornam possível a identificação dos diversos grupos funcionais presentes no material em análise, possibilitando determinar diferentes características tais como concentração, ligações químicas, agregação molecular, etc. Segundo a lei de Beer-Lambert (Wiethaus, 2010), a quantidade de radiação absorvida (absorbância) é diretamente proporcional à concentração das espécies presentes e segue a equação:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl, \quad (3.8)$$

onde A é a absorbância, T é a transmitância, ε é o coeficiente de extinção molar, c é a concentração da solução, l é o percurso ótico do feixe. A transmitância é definida como a razão entre a intensidade de radiação incidente (I_0) e a quantidade de luz transmitida pela amostra (I).

O instrumento usado na espectroscopia de absorção UV/Vis para medir a quantidade de luz absorvida por um dado material é chamado de espectrofotômetro, onde a amostra é inserida no caminho

óptico do aparelho. Os espectrofotômetros são constituídos basicamente de cinco partes: uma fonte de luz, um monocromador, área da amostra, fotodetectores e uma memória para armazenar os dados. Ao estudar absorções na região do visível utiliza-se uma lâmpada incandescente de tungstênio. O monocromador dispersa a luz proveniente da fonte em comprimentos de onda separados por meio de um prisma ou uma grade de difração. A luz monocromática é subdividida em dois feixes, um de referência e outro que passa pela amostra, sendo a luz transmitida posteriormente para os fotodetectores, onde suas intensidades são comparadas. Uma diferença de intensidade gera um sinal que é ampliado via uma série de tubos fotomultiplicadores e então é registrado. Um espectro no UV-Visível é normalmente obtido para amostras como um filme fino ou uma solução.

No caso particular dos filmes finos de semicondutores moleculares podemos obter por meio dos espectros de absorção, o *bandgap*, o índice de refração além do comportamento do coeficiente de absorção para diferentes comprimentos de onda, fundamental em célula solares. É importante ressaltar que todas as técnicas de caracterização foram utilizadas com o objetivo de identificar e analisar a qualidade dos dispositivos fotovoltaicos testados, dando suporte à investigação ao permitir determinar a eficiência de conversão de energia e a mobilidade dos portadores eletrônicos por meio da caracterização elétrica dc e por espectroscopia de impedância elétrica, respectivamente. O enfoque para

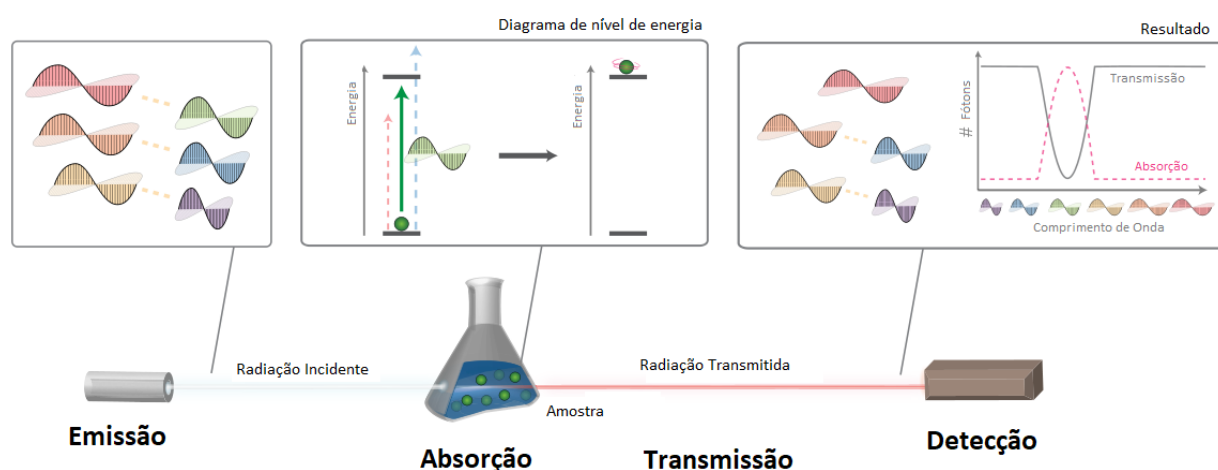


Figura 3.4: Etapas da espectroscopia de absorção.

o próximo Capítulo está em apresentar os procedimentos experimentais executados como a preparação dos dispositivos e os equipamentos empregados.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

O presente capítulo é destinado à descrição da metodologia, dos materiais, dos equipamentos e dos procedimentos experimentais utilizados neste trabalho para a confecção das células solares orgânicas. A partir da preparação e limpeza dos substratos, discutimos a preparação das blendas de polímeros condutores e a síntese do compósito de PANI-AuNPs, estabelecendo ainda a configuração experimental para a construção dos filmes constituintes da camada fotoativa e do eletrodo metálico. Na conclusão, discutimos os aspectos relativos à melhor configuração experimental para a caracterização das propriedades elétricas, ópticas e morfológicas dos dispositivos.

4.1 Metodologia

Nesta parte descrevemos a metodologia da investigação que se utiliza de materiais como ITO, P3HT, PCBO, MEH:PPV, PANI-AuNPs e alumínio para a construção dos dispositivos fotovoltaicos estudados nesta dissertação, que podem ser classificados em duas categorias principais: dispositivos fotovoltaicos orgânicos de heterojunção P3HT/PCBO e dispositivos fotovoltaicos orgânicos híbridos PANI-AuNPs/MEH:PPV.

Ao começo desta abordagem, surgem as seguintes questões para investigação: (i) Qual a dinâmica do transporte de carga em dispositivos fotovoltaicos orgânicos? (ii) Como se pode medir a mobilidade eletrônica e a eficiência de conversão de potência destes dispositivos? (iii) Qual a relação

do comportamento elétrico com os parâmetros de preparação estudados? (iv) Como se comporta a mobilidade eletrônica e a eficiência de conversão de potência para os sistemas em estudo?

A realização deste trabalho tem como objetivos principais investigar a mobilidade eletrônica e a eficiência de conversão de potência dos dispositivos fotovoltaicos à base de P3HT e MEH:PPV, por meio da variação de parâmetros de preparação como a velocidade de rotação, a temperatura de *annealing* e a concentração de compósito PANI/AuNPs.

De forma a dar continuidade ao objetivo geral, delineiam-se os seguintes objetivos específicos.

- Preparar e caracterizar o compósito de PANI-AuNPs.
- Fabricar dispositivos que apresentem o efeito fotovoltaico.
- Investigar o comportamento elétrico por meio da variação da velocidade de rotação e da temperatura de *annealing* para os dispositivos do tipo P3HT:PCBO.
- Investigar a influência da concentração de composto PANI-AuNPs sobre a mobilidade eletrônica e a eficiência de conversão de potência dos dispositivos do tipo PANI-AuNPs/MEH:PPV.
- Comparar o comportamento da mobilidade eletrônica e da eficiência para os diferentes dispositivos investigados.

Desta maneira toma-se como hipóteses da pesquisa:

- (H_1) O aumento da velocidade de rotação maximiza a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos.
- (H_2) o aumento da temperatura não altera a eficiência dos dispositivos.
- (H_3) o aumento da concentração de compósito PANI-AuNPs aumenta a geração e transporte de portadores carga nos dispositivos fotovoltaicos.

A continuidade da exploração das características ópticas e elétricas tornou essencial a investigação dos mecanismos fundamentais de transporte de carga, absorção de luz, recombinação de portadores e conversão de energia em semicondutores orgânicos. A modificação das propriedades eletro-ópticas consiste primordialmente em alterar a estrutura eletrônica dos grupos doadores e retiradores de elétrons da cadeia eletronicamente ativa de modo a conseguir arquiteturas moleculares mais eficientes, tanto

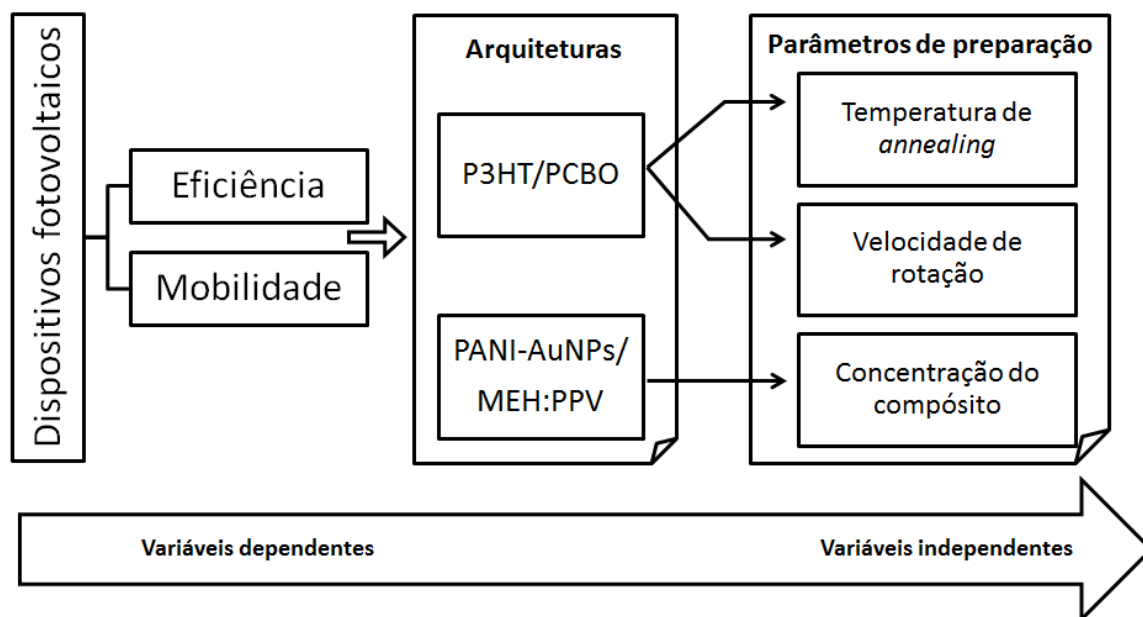


Figura 4.1: Modelo conceitual da investigação

para a geração e migração como coleta de portadores. Isso pode ser obtido por meio de medidas de mobilidade eletrônica e eficiência de conversão de potência, o que ajuda a definir a qualidade destes dispositivos fotovoltaicos.

Assim, a análise dos diferentes materiais semicondutores orgânicos, como P3HT, PANI-AuNPs e MEH:PPV, permite estabelecer o perfil condutivo e de injeção de carga por meio de um estudo sistemático, onde as variáveis de interesse são divididas em independentes (como a velocidade de rotação, temperatura e concentração, etc) e aquelas dependentes (como a mobilidade eletrônica e a eficiência).

Dessa forma, a infraestrutura básica para a realização desta investigação foi executada nas instalações do Departamento de Física, em especial no Laboratório de Polímeros Não-Convencionais, a começar pela fabricação das células solares orgânicas, seguida da posterior caracterização elétrica e óptica, conforme descrito nesta investigação. Utilizou-se também o Laboratório de Química do DF-UFPE para a preparação de materiais e caracterizações diversas, bem como a Oficina de Óptica, por meio da máquina de corte de substratos. Todos os equipamentos utilizados estão descritos nas etapas seguintes.

De acordo com a metodologia precedente, o procedimento experimental consistiu nas seguintes etapas: preparação do compósito, obtenção e limpeza dos substratos de ITO, deposição dos filmes orgânicos, deposição dos filmes finos metálicos, caracterização de fotocondutividade e impedância elétrica.

4.2 Compósito PANI/AuNPs

Os compósitos híbridos representam uma classe de materiais resultantes da combinação de dois ou mais constituintes que podem diferir na forma, tamanho de partícula (nanocompósito) ou composição química (inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica orgânica/orgânica), sendo insolúveis entre si e apresentam propriedades térmicas, mecânicas e elétricas que não são verificadas em cada um de seus componentes individualmente (Lee et al., 2009).

Os primeiros trabalhos de destaque com compósitos de polímeros condutores e nanopartículas de ouro utilizavam estratégias sintéticas com citrato de sódio como agente redutor dos cátions metálico fornecido pelo ácido tetracloroáurico (AuCl_4^-), de acordo com Goulet and Lennox (2010), obtendo-se assim nanopartículas de ouro solúveis na água e com diâmetro médio de 20 nm (Heeger, 2001).

Os mecanismos de polimerização e definição da rota de síntese dos compósitos de polianilina/ouro são fortemente influenciados pelos diferentes agentes oxidantes usados quimicamente para a formação da polianilina. As partículas metálicas atuam como centros inicializadores para a polimeriza-

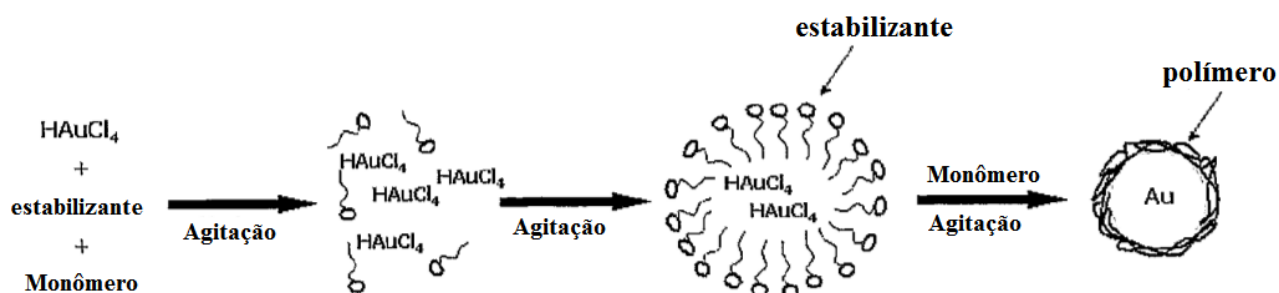


Figura 4.2: Esquema do método de preparação do compósito PANI-AuNPs, segundo de Melo et al. (2009).

ção oxidativa da PANI, recobrando o metal como um compósito favorecendo aplicações que dependem das propriedades de superfície e de distribuição das partículas (Kelly et al., 2003).

A anilina é um material barato, simples e estável, que segundo Duche et al. (2009) pode ser polimerizado usando ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) como agente oxidante. Dessa forma, nanopartículas de ouro e PANI podem ser sintetizadas simultaneamente em um mecanismo de oxi-redução, onde a redução de AuCl_4^- e a oxidação de anilina ocorrem simultaneamente, com a formação das nanopartículas de ouro bem dispersas na matriz de PANI (Kinyanjui et al, 2004).

Diante da facilidade de agregação AuNPs devido a interações iônicas, esse processo geralmente requer um agente passivante de ação superficial para estabilizar o compósito. Pela grande afinidade entre superfícies de ouro e tióis, estas nanopartículas são prontamente reativas a ligantes quando em solução em tióis (S-H) e aminas (H-N-H). Desta maneira, os métodos de modificação de superfície das AuNPs têm em comum que a síntese ocorre com a utilização de um precursor passivante que, na maior parte das vezes, é composto por grupo de moléculas importante para a estabilidade da nanopartícula e dará origem às funcionalidades desejadas (Qiao et al., 2011).

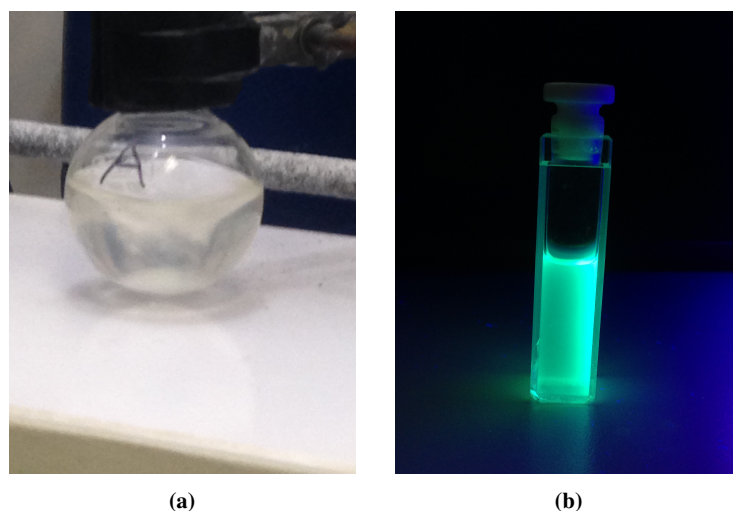


Figura 4.3: Em (a) esquema da montagem experimental para a etapa da síntese do compósito PANI-AuNPs e em (b) imagem do compósito PANI-AuNPs fluorescendo numa cubeta de quartzo, sob lâmpada ultravioleta, na região do verde (510 nm).

O compósito com nanopartículas de ouro (AuNPs) passivadas com polianilina (PANI-AuNPs) usado na fabricação dos dispositivos fotovoltaicos em estudo foi preparado com base na patente (de Melo et al., 2009) desenvolvida no Grupo de Polímeros Não-Convencionais do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. A metodologia utilizada permite preparar nanopartículas de ouro com tamanho médio da ordem de 20 nm dispersas na matriz da polianilina, cujas propriedades dielétricas podem ser customizadas a partir do estado de oxidação da PANI.

O compósito foi preparado pela polimerização da anilina (Nuclear, Brasil) destilada por meio da oxidação do ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) em etanol PA (F. Maia, Brasil), conduzindo à formação das nanopartículas de ouro em matriz de polianilina. Devido ao fato de que soluções coloidais de AuNPs tendem a se agregar por conta das interações eletrostáticas, esse processo geralmente requer um agente de proteção superficial para evitar a coalescência. Neste trabalho utilizamos o 3-mercaptopropil-trimetóxi-silano (MPTS) (Sigma-Aldrich, USA) com esse objetivo.

Para a preparação do compósito PANI-AuNPs adicionamos a anilina, MPTS e, após 15 min, colocou-se a solução de HAuCl_4 (0,17 M), sendo mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 48 horas. Durante o processo podemos notar, conforme a Fig. 4.3a, a mudança de coloração do meio reacional, que passou de transparente para ligeiramente amarelo. De modo característico, ocorre o aparecimento da fluorescência quando o compósito é exposto a luz UV, Fig. 4.3b.

Os sistemas constituídos por materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, em que pelo menos um dos componentes (AuNps) tem dimensões nanométricas, têm atraído bastante atenção nos últimos anos. Isso ocorre tanto pelo aprimoramento dos métodos de síntese, como pelo aparecimento de novos fenômenos advindos do tamanho reduzido do metal, o que os torna extremamente úteis para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e fotônicos, dentre elas se destacam as como células solares orgânicas, por possuírem propriedades fotofísicas que favorecem a separação e transferência de carga, a depender do tamanho, forma e da distribuição das partículas. Nesse sentido, buscamos investigar as características ópticas e elétricas deste colóides quando são aplicados em filmes para fabricação dos dispositivos fotovoltaicos, explorando os métodos de preparação e caracterização descritas nas seções seguintes.

4.3 Obtenção e limpeza dos substratos

Antes do processo de deposição dos filmes, é preciso definir a geometria dos substratos condutores, parâmetro importante na construção das junções semiconductor/contatos de qualidade. O ânodo consiste em uma superfície de vidro transparente de tamanho $2,5\text{ cm} \times 2,5\text{ cm}$ que deve ser capaz de fornecer sustentação mecânica, sem deformação com o calor. Para isso usamos um vidro de borossilicato com rugosidade média de 20 nanômetros, recoberto com uma fina camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO), $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ a 10 % w/w, da Delta Technology (EUA), que apresenta resistência folha em torno de $\pm 90\ \Omega/\square$, transmitância de 88% e espessura média de 120 nm.

O ITO é um semiconductor do tipo n altamente dopado, com gap largo de cerca de 4 eV, usado como eletrodo transparente e incolor; devido a suas propriedades elétricas e de transparência, ele se tornou o óxido condutor mais frequentemente usado em células solares e dispositivos eletrônicos. A confecção dos eletrodos de ITO se inicia com a definição dos padrões litográficos do eletrodo, que em nosso caso foram impressos a laser em papel fotográfico *transfer high-glossy*. Depois, é feita a purificação dos substratos com ITO em banhos ultrassônicos com água deionizada e detergente, que são intercalados com o enxague em água deionizada durante 10 min, e secagem final com um jato de ar seco.

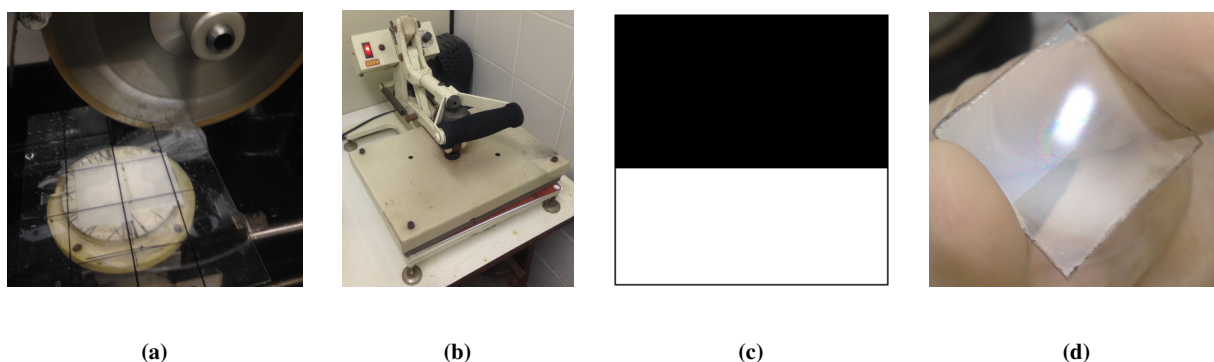
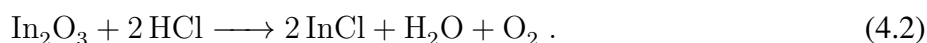


Figura 4.4: Detalhes das etapas de confecção dos eletrodos transparentes de vidro recoberto com ITO. (a) Corte da lâmina de ITO para definição do padrão dos eletrodos (Of. de Óptica. do DF-UFPE). (b) prensa térmica utilizada, (c) molde digital do eletrodo. (d) resultado final no substrato de vidro parcialmente recoberto com um filme fino de ITO após a aplicação da máscara e *etching* químico do óxido condutor.



Figura 4.5: Detalhe do equipamento para tratamento a plasma (a) da HARRICK e em (b) substratos em ambiente de plasma. (Laboratório de Polímeros Não-Convencionais – DF-UFPE)

Na sequência, verificou-se com o multímetro qual das faces do substrato está recoberta pelo filme de ITO, sendo então a máscara fixada por laminação térmica, com uma temperatura de estampagem de 136°C por 2,5 minutos. Para obter o design dos eletrodos, a parte do ITO que não era recoberta pela máscara foi corroída por uma solução de ácido clorídrico a 10 M (HCL – Química Moderna, Brasil) por 2 minutos. Tal procedimento resulta em cloreto de estanho (SnCl_4) e cloreto de índio (InCl), que como sais solúveis em água são facilmente removíveis, conforme as reações



Após os estágios de litografia e *etching*, seguiu-se a limpeza com banho e agitação ultra-sônica em acetona, clorofórmio e metanol, um por vez e cada um pelo período de 10 min, intercalados com enxague em água deionizada¹. Finalmente, após o processo de secagem com ar seco puro, para a limpeza e funcionalização final dos substratos realizamos o tratamento nos eletrodos limpos com plasma de ar. A limpeza e funcionalização final das substrato foram feitas em um equipamento Harrick Plasma Cleanning (EUA) e sob as condições de pressão de 200 mTorr de ar durante 4 minutos.

¹ Com base nos protocolos de limpeza de ITO de Zoski (2007) também usou-se para reutilização a limpeza em solução detergente de hidróxido de sódio (NaOH) 10 mM aquecida a 70° C por 2 horas para remoção de resíduos de alumínio, e em seguida por solução piranha de NH_4OH e H_2O_2 em água deionizada ultrapura, na proporção de 1 partes de volume de NH_4OH para 1 parte de H_2O_2 em 5 partes de água deionizada, por 30 minutos a 70° C, para a remoção de material orgânico. Entre cada etapa, o ITO foi enxaguado por água deionizada, e por fim seco a 160 °C por 1 hora.

4.4 Deposição de filmes finos orgânicos

No presente trabalho variamos os polímeros da camada doadora e receptora de elétrons (Lee and Pao, 2014) e estudamos a influência da adição das nanopartículas de ouro recobertas com polianilina. Os dispositivos fotovoltaicos foram construídos em uma estrutura de camadas empilhadas (tipo *sanduíche*), com a seguinte configuração: ITO/PEDOT:PSS/blenda/Al, onde a primeira camada de cada dispositivo é constituída com poli (3,4-etilenodioxitiofeno) poli (estirenosulfonato) (PEDOT:PSS - sigma Aldrich, EUA) em isopropanol (C_3H_8O - Química Moderna, Brasil) a 1,5% wt.

Tabela 4.1: Arquitetura da camada fotoativa sem polímero aceitador dos dispositivos

Sistema	Doador	Aceitador	Aditivo	Solvente
Padrão	P3HT (10 mg/ml)	PCBO	–	clorobenzeno
Proposto	MEH-PPV (10 mg/ml)	–	Pani-AuNPs	clorobenzeno

Com os substratos de vidro/ITO limpos e tratados, seguiu-se a deposição dos filmes por *spin coating* para fabricação dos dispositivos. A deposição dos filmes para cada dispositivo foi realizada utilizando um *spin-coater* KW-4A (Chemmat Technology, EUA). As soluções dos polímeros para a camada ativa foram agitadas durante 3 horas e depois filtradas através de um filtro de $1\ \mu\text{m}$ antes do uso, segundo Marchesi and Pereira (2014). Antes da deposição da blenda polimerica é produzido uma película de aproximadamente 55 nm com o PEDOT:PSS, sendo o mesmo depositado por *spin coating*

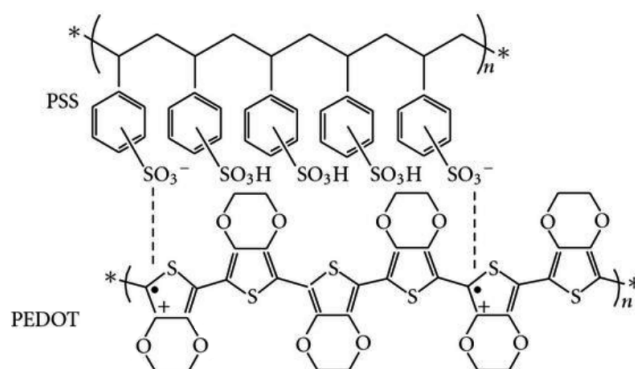


Figura 4.6: Estrutura química do PEDOT:PSS. Adaptado de (Li et al., 2009)



Figura 4.7: Equipamento de deposição de filmes por *spin-coating* de dois estágios (Chemat Technology, EUA). (Lab. de Polímeros Não-Convencionais, DF-UFPE.)

a 1500 rpm por 60 s e colocado para secar em uma placa de aquecimento à 120 °C por 20 min. Na Tabela 4.2 estão descritos os parâmetros do *spin-coater* para o recobrimento e o planejamento de cada dispositivo (Yeo et al., 2013).

O solvente utilizado para preparação das blendas foi o clorobenzeno (CB), que possui um elevado momento de dipolo e constante dielétrica, o que influencia a estrutura final dos filmes, conforme reportado em diversos trabalhos para células solares orgânicas de alta eficiência (Heeger et al., 2012; Yang and Uddin, 2014).

Tabela 4.2: Parâmetros do *spin-coater* para a deposição de 200 μL de solução para a confecção de cada camada dos dispositivos.

Estágio	Tempo	Velocidade
<i>Lento</i>	18 s	400 rpm
<i>Rápido</i>	60 s	1500 rpm

Para a confecção da camada ativa e transportadora de buracos aplicamos 200 μL de cada solução para confecção dos filmes, onde o solvente foi evaporado através do tratamento térmico realizado por *annealing* dos filmes em um *hot plate* durante 20 min. Por fim, determinamos a espessura média dos filmes (caminho óptico médio) pela técnica de elipsometria óptica, obtendo valores em torno de $(95,03 \pm 4,12)$ nm para o sistema proposto, com MEH-PPV, e para o sistema padrão, com P3HT,

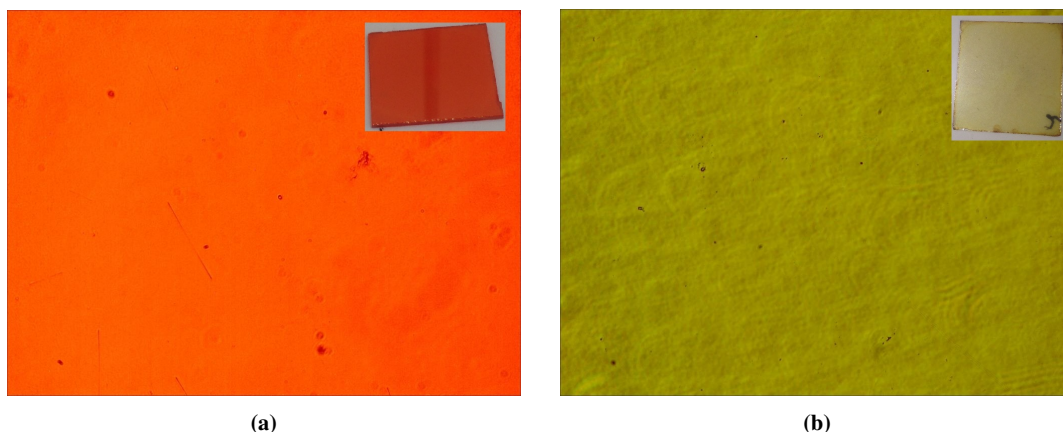


Figura 4.8: Micrografia dos filmes (a) P3HT e (b) MEH-PPV. (Lab. de Polímeros Não-Convencionais)

de $(163,85 \pm 18,05)$ nm, ambos com área ativa de $0,14 \text{ cm}^2$. Ao observar as regiões dos filmes por microscopia óptica de fluorescência, evidenciou-se regiões onde estão presentes pequenos defeitos morfológicos do substrato; porém, em sua grande parte, o mesmo é bem regular.

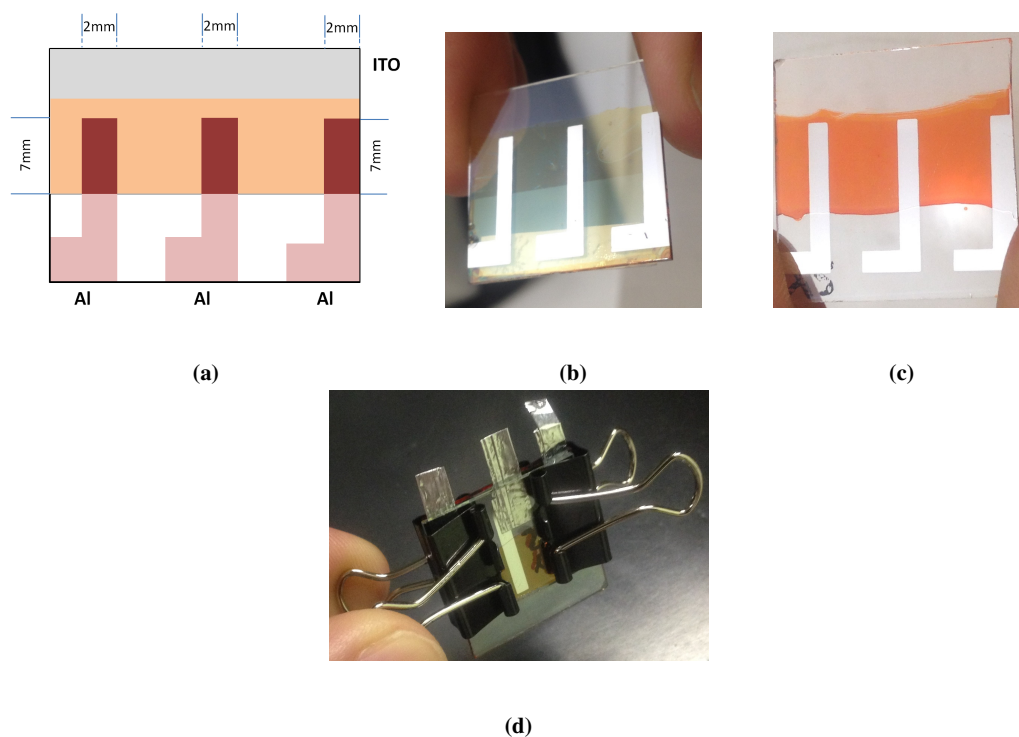


Figura 4.9: Arquitetura dos dispositivos fotovoltaicos fabricados onde em (a) desenho générico com as arquiteturas dos dispositivos fabricados com três células solares idênticas. Detalhe, em (b) e (c), do *layout* interno dos dispositivos fabricados à base de P3HT e MEH-PPV, respectivamente. E em (d) detalhe dos dispositivos encapsulados. (Lab. de Polímeros Não-Convencionais)

4.5 Deposição de filmes finos metálicos

Após a conclusão das etapas de deposição das camadas orgânicas, as células solares foram metalizadas por evaporação térmica resistiva, sob pressão da ordem de $3 \cdot 10^{-6}$ torr, com a utilização da evaporadora Varian 842 (VARIAN, EUA).

O estágio de deposição é realizado através do controle de corrente no painel central da evaporadora, de modo a estabelecer a taxa de evaporação. Os ajustes nestes controles são realizados de acordo com o tipo de material dos cadinhos, a natureza do metal a ser evaporado e a espessura desejada para o filme. Um esquema ilustrativo, com detalhes do equipamento de deposição utilizado e do sistema de vácuo empregado no laboratório, é mostrado na Fig. 4.10.

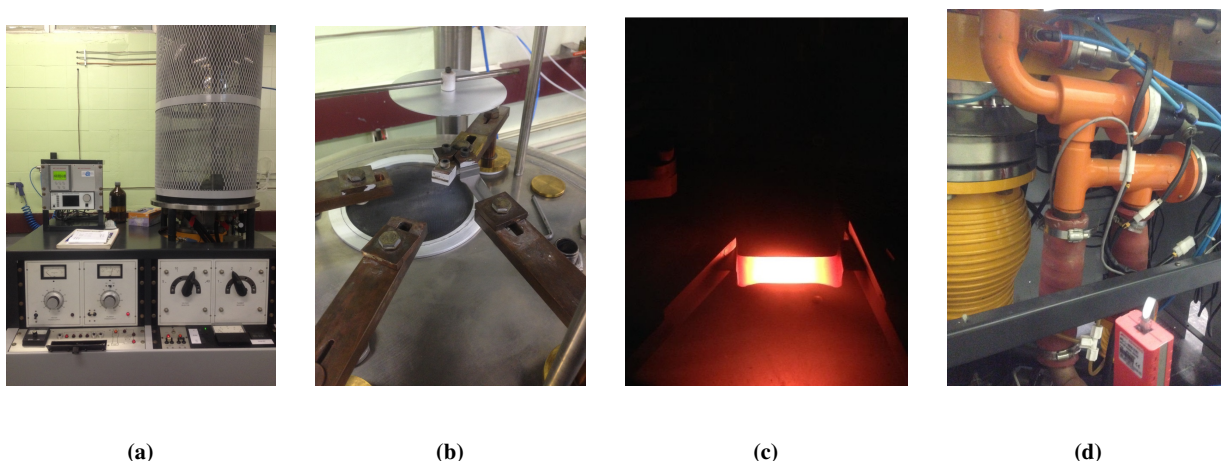


Figura 4.10: Detalhe do sistema de vácuo e deposição dos filmes finos metálicos por evaporação térmica dos eletrodos de Al. (a) Evaporadora VARIAN 842 com o painel de comando central, a visão externa da câmara de deposição e os medidores de espessura e vácuo, (b) interior da câmara de deposição, c) detalhes do sistema de vácuo: manômetros, válvulas e da bomba difusora. (Laboratório de Polímeros Não-Convencionais)

Em todos os dispositivos, o eletrodo metálico usado foi alumínio (Matek Material – Technologie e Kristalle, Alemanha), com grau de pureza de 99,99 %. O metal foi evaporado a vácuo com taxas de 0,2 nm/s, de tal modo que a espessura final do cátodo de alumínio foi, em geral, da ordem de 147 nm, medida utilizando um cristal de quartzo piezoelétrico (Sigma Technology, EUA), com a geometria definida pelo uso de máscaras mecânicas apropriadas.

4.6 Medidas de fotocondutividade

As medidas de corrente versus tensão foram realizadas com a utilização do simulador solar ABET SUN 2000 Solar Simulator (Abet Technologies, EUA) sob condições AM 1.5 G² e à temperatura ambiente (25 ± 1 °C, sensor DirectTemp – EUA), calibrado com célula de referência de Silício (ReRa Systems, EUA). Para essas medidas usamos uma fonte de corrente KEITHLEY 2400 (Keithley Instruments Inc, EUA), capaz de aplicar tensões DC que variam entre -2 V a 2 V, acoplada a um circuito redutor de ruídos e ao sistema de medidas (porta-amostra). As medidas foram realizadas em ambiente claro e sob o espectro solar simulado, onde o eletrodo de ITO é polarizado positivamente e o eletrodo de alumínio negativamente; a reprodutibilidade das medidas foi aferida através da repetição em séries de 5 experimentos para cada dispositivo, sendo depois tomado o valor médio. Para a coleta e tratamento de dados utilizamos um computador conectado à fonte por meio de uma interface GPIB (National Instruments, EUA) e para o tratamento dos dados foi feito com o uso do software Tracer 2.0 (ReRa systems, EUA) e o Origin PRO 8.0.

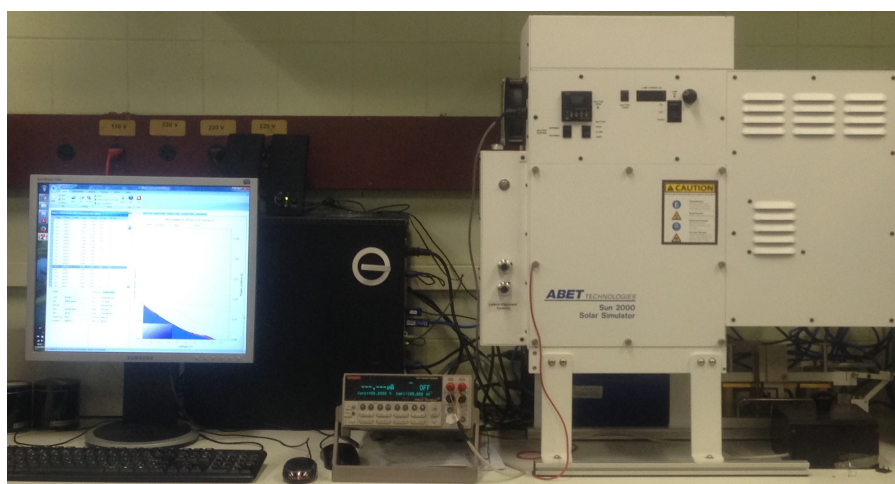


Figura 4.11: Sistema experimental utilizado de medidas para caracterização elétrica é composto pelo eletrômetro 2400 Keithley associado ao simulador solar ABET SUN 2000. As medidas foram efetuadas com o uso de jacarés de pontas planas para os contatos e circuito corretor de medidas elétricas desenvolvido na Oficina de Eletrônica do DF-UFPE. (Laboratório de Polímeros Não-Convencionais)

² A sigla AM correspondete a massa de ar dada pela razão entre o percurso dos raios solares até à superfície terrestre sob um ângulo de incidência. A condição AM 1.5 corresponde a um ângulo de $48,20^\circ$ o que nesta condição os raios solares têm que percorrer uma distância 1,5 vezes maior do que na condição AM 0, incidência normal.

4.7 Medidas de impedância elétrica

Após a caracterização elétrica $I \times V$ dos dispositivos, fizemos a caracterização por espectroscopia de impedância e as medidas de capacitância em função da tensão através da montagem experimental mostrada na Fig. 4.12, o que é composta pelo analisador de impedância de ganho/fase SI 1260 (Solartron Instruments, Inglaterra) acoplado à interface dielétrica 1296 (Solartron Instruments, Inglaterra). Foram capturados dados sobre as partes real e imaginária da impedância para uma faixa de frequências de 3 MHz até 500 mHz, com passos de 10 mHz, tensão AC de 100 mV para cada um dos dispositivos preparados. Nas medidas de impedância, dez pontos igualmente espaçados foram obtidos, e para curvas de capacitância versus tensão utilizamos baixas frequências, na sua maior parte abaixo de 10 kHz. As medidas de impedância foram feitas em um porta-amostra de fluxo laminar de gás Nitrogênio ou ar seco (umidade relativa 5%) na temperatura ambiente do laboratório a (25 °C). Todos os dados foram coletados de maneira automatizada por meio de um computador interligado ao *setup* experimental com ajuda do programa *Smart* (Solartron, Inglaterra) e foram processados por meio do software *Zplot* (Solartron Instruments, UK) e software desenvolvido localmente no grupo para mineração dos dados preliminares.

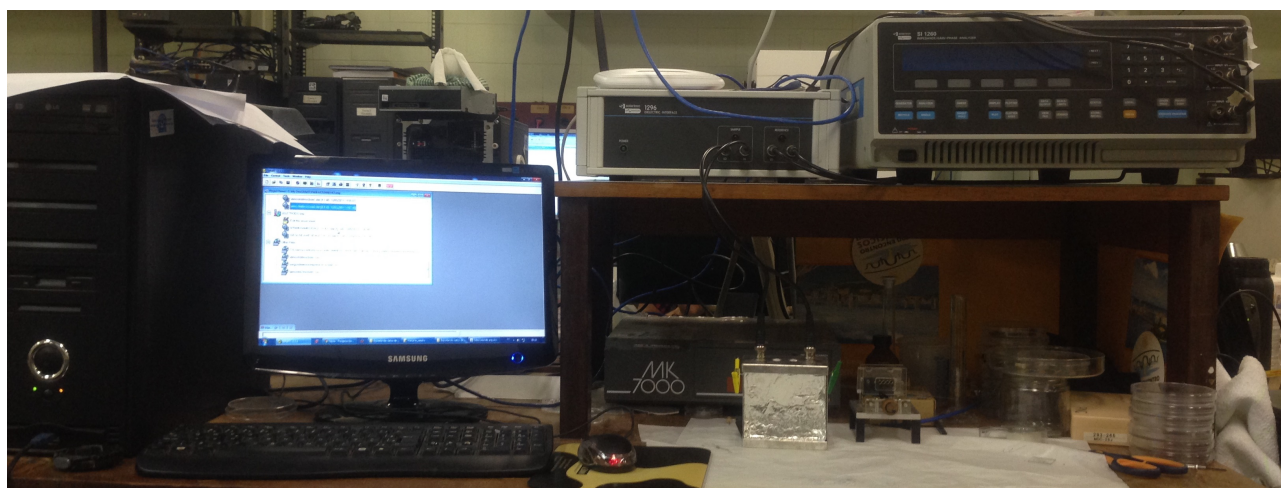


Figura 4.12: Configuração experimental para caracterização por espectroscopia de impedância utilizando o Solartron 1260 acoplado à interface dielétrica 1296. (Laboratório de Polímeros Não-Convencionais DF-UFPE.)

4.8 Morfologia e espessura

A elipsometria é uma forma de interferometria que permite a determinação de diversas constantes ópticas de uma dada amostra tais como o índice de refração, o coeficiente de extinção e a espessura de filmes finos a partir da variação no estado de polarização da luz refletida na sua superfície. (?)



Figura 4.13: Aparato experimental para caracterização por elipsometria para filmes finos.(Laboratório de Polímeros Não-Convencionais DF-UFPE.)

Os principais aspectos morfológicos foram investigados através das técnicas de microscopia de fluorescência e de transmissão eletrônica, associada com medidas de elipsometria. Esta última foi utilizada para medir a espessura das diversas camadas depositadas sobre os substratos de vidro recobertos com ITO por meio da técnica de *spin-coating*. O elipsômetro utilizado foi um NKD-6000 Pro-Optix. O branco utilizado foi o de uma lâmina de vidro limpa, enquanto a espessura dos filmes foi obtida pela determinação da percentual de transmitância e refletância com uma varredura de 350 nm a 1000 nm, e o subsequente ajuste dos dados pelo método de ajuste elipsométrico de Powell e Drude-lorentz (incluídos no software do sistema) até obter para o fator $\chi^2 < 0,01$ do ajuste para o valor da espessura (Bergqvist et al., 2013).

4.9 Medidas Ópticas

As medidas de UV-Vis foram igualmente realizadas no Laboratório de Polímeros Não-Convencionais, utilizando um espectrofotômetro FEMTO - Cirrus 80 MB UV-VIS para medidas de absorbância de soluções. O espectro foi obtido de 200 nm a 650 nm, com cubetas de quartzo com passo óptico de 1,0 cm e incrementos de varredura de 1 nm. Para a medida de absorbância de filmes utilizamos o Laboratório de Química do Departamento de Física da UFPE, equipado com um espectrofotômetro Varian 5000 (Agilent technology, Austrália). Para as medidas dos filmes preparados pela técnica de *spin casting* utilizamos como substrato de referência o vidro recoberto com ITO.



Figura 4.14: Espectrofotômetro Varian 5000. (Laboratório de Química do DF/UFPE.)

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluoro Log, dotado de uma lâmpada de xenônio de 150 W. Os espectros de excitação foram realizados na região de 400 a 800 nm para emissão. Os comprimentos de excitação típicos utilizados foram $\lambda_{exc} \in \{350 \text{ nm}; 450 \text{ nm}; 496 \text{ nm}; 510 \text{ nm}\}$ sendo utilizadas fendas com espaçamento de 3 nm tanto para a quanto para excitação.

Portanto, neste bloco apresentamos os procedimentos experimentais adotadas e as técnicas de caracterização que foram utilizadas com o objetivo de analisar a qualidade elétrica e óptica dos dispositivos fotovoltaicos testados. Com isso foi possível determinar a eficiência de conversão

de energia e a mobilidade dos portadores eletrônicos por meio da caracterização elétrica dc e da caracterização elétrica ac, respectivamente.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

No presente capítulo apresentamos e discutimos os resultados experimentais obtidos para as células solares orgânicas de heterojunção, P3HT/PC₆₀BO e PANI-AuNPs/MEH:PPV. Na parte inicial tratamos os resultados para a preparação do compósito PANI-AuNPs e seu uso em dispositivos fotovoltaicos. Em seguida, detalharemos o planejamento fatorial utilizado na caracterização desses dispositivos e analisaremos ainda a influência dos dois parâmetros de preparação escolhidos (a saber, a quantidade de compósito PANI-AuNPs na blenda, a velocidade de rotação no *spinner* e a temperatura de *annealing*) sobre o desempenho dos dispositivos. Os resultados são descritos por meio da análise das propriedades ópticas e elétricas dos dispositivos fotovoltaicos preparados.

5.1 Preparação do nanocompósito de polianilina/ouro (PANI-AuNPs)

Para o compósito PANI-AuNPs preparado em etanol, apresentamos na Fig 5.1 os espectros de absorção e de emissão ($\lambda_{excit} = 350 \text{ nm}$). O pico de absorção em 288 nm é atribuído à presença de anilina residual e ao fato de que, mesmo depois de 48h, a polimerização continua a ocorrer, enquanto que os picos em 340 nm e 380 nm se devem à transição $\pi-\pi^*$ do grupo benzenóide e à protonação do grupo amina da estrutura da PANI [Shimano and MacDiarmid (2001)]. Estes picos de absorção são característicos do compósito PANI-AuNPs e nos dão um indicativo de que o estado de oxidação da PANI é a leucoesmeraldina, um semicondutor do tipo-p já utilizado em células solares, conforme discutido por Zhao et al. (2014).

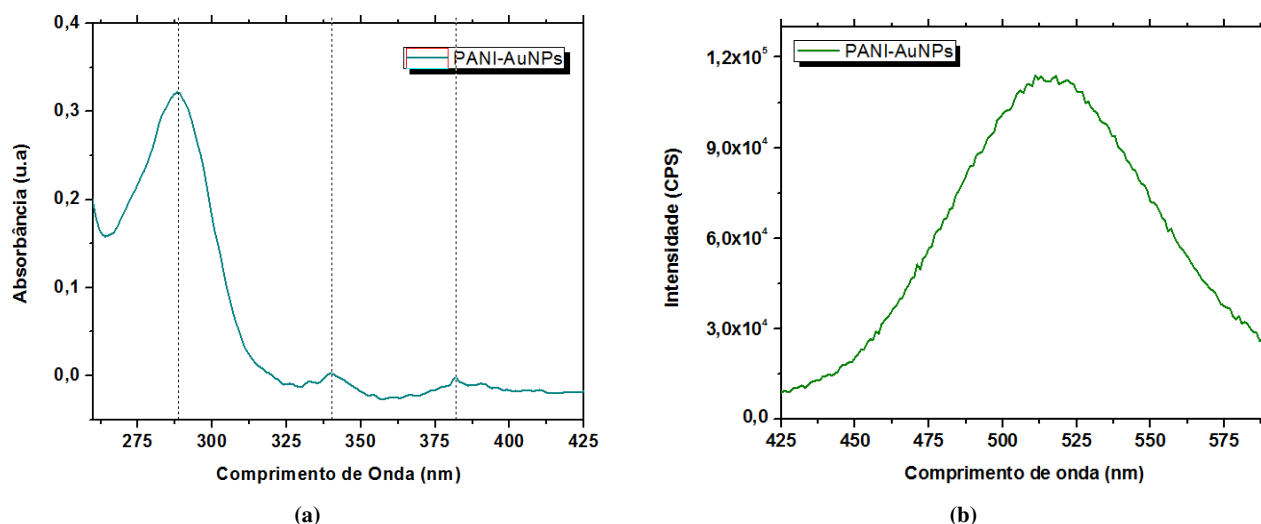


Figura 5.1: Em (a) espectro de absorção e em (b) espectro de fluorescência, após excitação em 350 nm (Lab. de Polímeros Não-Convencionais).

Para uma visualização de morfologia utilizamos a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, onde podemos observar que o padrão das partículas é a presença de aglomerados bem dispersos e com dimensões médias de 25 nm, conforme determinado pelo uso do software de tratamento de imagens ImageJ (Qiao et al., 2011).

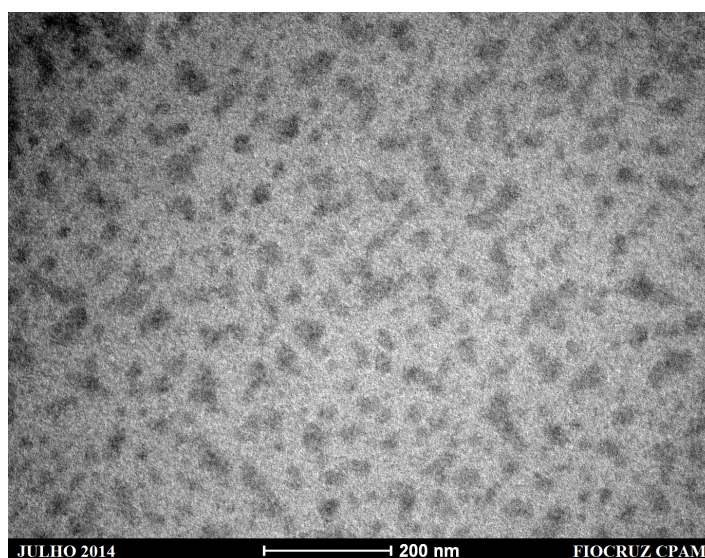


Figura 5.2: Microscopia de transmissão em campo claro do composto de PANI-AuNPs (Aggeu Magalhães - CPqAM/UFPE).

5.2 Caracterização óptica

Na Fig. 5.3a comparamos os espectros de absorção normalizados dos filmes do P3HT, P3HT/PCBO e MEH:PPV na região do UV-Vis, onde é possível observar a presença dos picos em 492 nm (MEH-PPV), 510 nm (P3HT/PCBO) e 470 nm (P3HT), todos correspondentes a transições $\pi-\pi^*$ para os polímeros considerados.

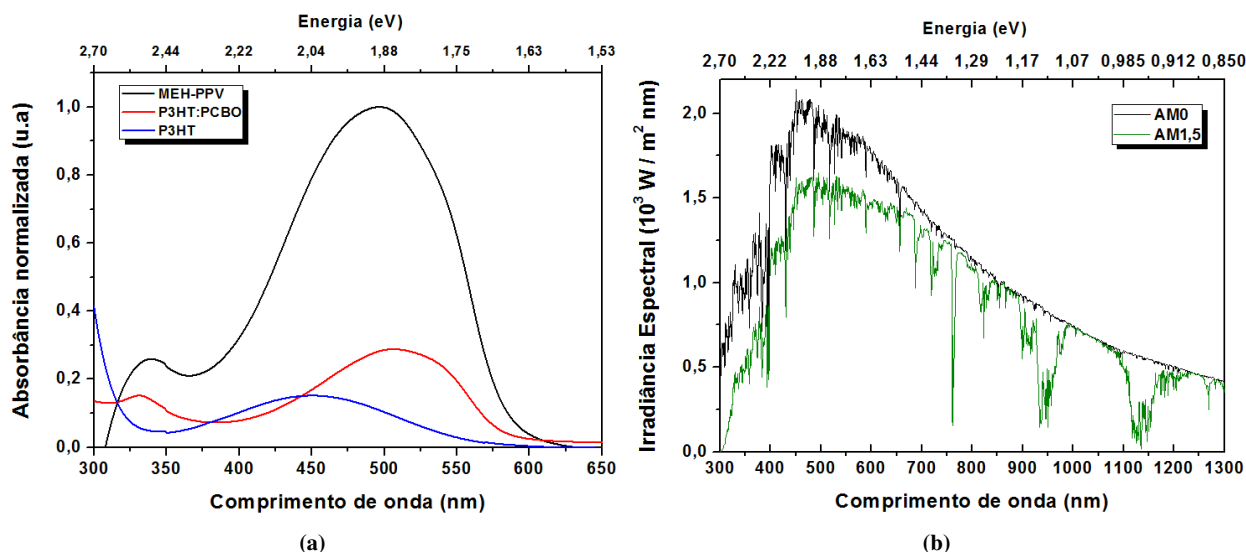


Figura 5.3: Em (a) espectro de absorção normalizado para os filmes de MEH-PPV, P3HT:PCBO e P3HT (Lab. de Polímeros Não-Convencionais). Em (b) Espectro de radiação solar incidente sobre a superfície da Terra (AM 1.5) e próximo ao Sol (AM 0) de acordo com Meteonorm (2012).

Como exibido na Fig. 5.3b, o espectro solar consiste em uma ampla faixa de radiação que atinge a superfície terrestre e que sofre redução de intensidade quando atravessa a atmosfera, o que é causado pela absorção da radiação na presença de vapor de água, oxigênio, dióxido de carbono, ozônio, dentre outros. Os materiais conjugados investigados possuem bandas de absorção na região do espectro de máxima emissão pelo Sol e é portanto sugestivo utilizá-los em dispositivos de conversão fotoelétrica, uma vez que estes materiais possuem *band gap* de energia suficiente para geração dos pares de carga no intervalo de máxima emissão solar correspondente à região do visível.

5.3 Caracterização elétrica

Neste seção discutiremos os resultados das medidas elétricas de corrente contínua ($I \times V$) e de corrente alternada (diagramas de Nyquist) para os dispositivos estudados: arquitetura padrão e arquitetura proposta (ver Tabela 4.1). É com base em medidas de absorção e dados da literatura que podemos estabelecer o diagrama de bandas de energia para estes dispositivos, de modo a entender melhor o seu funcionamento.

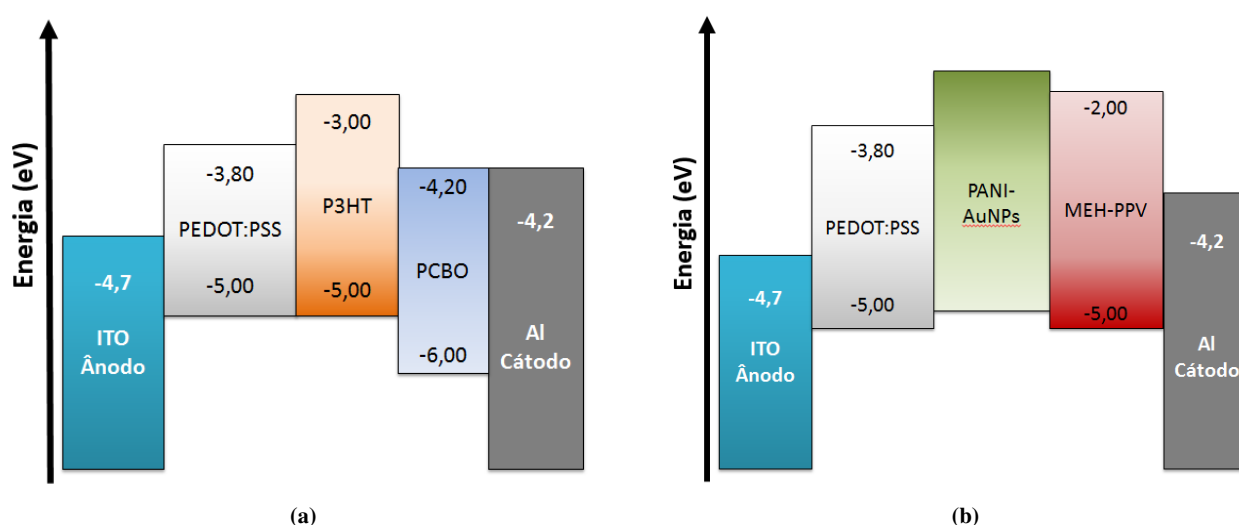


Figura 5.4: Diagrama de bandas de energia dos dispositivos fabricados com (a) P3HT:PCBO e (b) PANI-AuNPs/MEH:PPV.

Com relação ao sistema padrão, o P3HT atua como material doador de elétrons devido à sua boa solubilidade e razoável estabilidade em solventes orgânicos, aliadas à alta mobilidade oriunda da estrutura cristalina lamelar, o que o torna um material muito estudado em células solares orgânicas (Yang and Uddin, 2014). Utilizamos o PCBO como aceitador de elétrons, devido à sua melhor solubilidade em solventes orgânicos, que é decorrente da presença da cadeia lateral de octila associada a altos valores de afinidade eletrônica. (Lee et al., 2013)

No caso da arquitetura proposta, o composto PANI-AuNPs foi o doador de elétrons devido ao fato da PANI estar em seu estado de oxidação completamente reduzido (leucoesmeraldina). Por fim, o MEH:PPV foi utilizado como aceitador de elétrons por ser um material semiconductor com

propriedades eletro-ópticas apropriadas, sendo solúvel em clorobenzeno e de fácil processamento (Lee et al., 2013).

5.3.1 Caracterização DC

Com o objetivo de estudar os efeitos de parâmetros de preparação como a velocidade de rotação e o tratamento térmico (*annealing*) nos dispositivos do sistema padrão, realizamos um planejamento fatorial (TEÓFILO e FERREIRA, 2006) de 2^2 , conforme mostrado na Tabela 5.2. Na Fig. 5.5, mostramos o comportamento ($I \times V$) desses dispositivos, onde podemos notar que quando o dispositivo é iluminado por luz solar simulada o perfil das curvas exibe um comportamento típico de um díodo, como representado na Fig. 2.7, com a geração de corrente (fotocorrente) para valores nulos de potencial, devido ao desajuste intrínseco dado pela diferença entre as funções trabalho do ITO e do Al.

Os dispositivos fotovoltaicos, quando em ambiente sem iluminação, apresentam como consequência uma pequena corrente elétrica residual, evidenciada na curva em preto da Fig. 5.5. A corrente de escuro é associada aos portadores termicamente ativados na camada ativa, e/ou que são injetados pelos eletrodos por causa da redução da altura da barreira devido ao aumento do potencial aplicado. O comportamento retificador nesses dispositivos é explicada, de maneira geral, pela presença de uma barreira de potencial *Schottky* na junção P3HT/PCBO/Al e PANI-AuNPs/MEH:PPV/Al.

Observamos ainda uma dependência linear da corrente com o potencial aplicado para valores no intervalo de 0 a 0,7 V; conforme Glatthaar et al. (2007), esse comportamento está associado à deposição prévia dos contatos elétricos de Al. Apesar da boa reprodutibilidade alcançada, os dispositivos apresentaram uma baixa eficiência (η) de conversão de potência quando a blenda de P3HT/PCBO foi usada. Provavelmente, isso se deve à presença de oxigênio e umidade ambientais durante as etapas de confecção dos filmes, o que acarretou uma redução da resposta $I \times V$, com baixos valores de FF e, conseqüentemente, da eficiência.

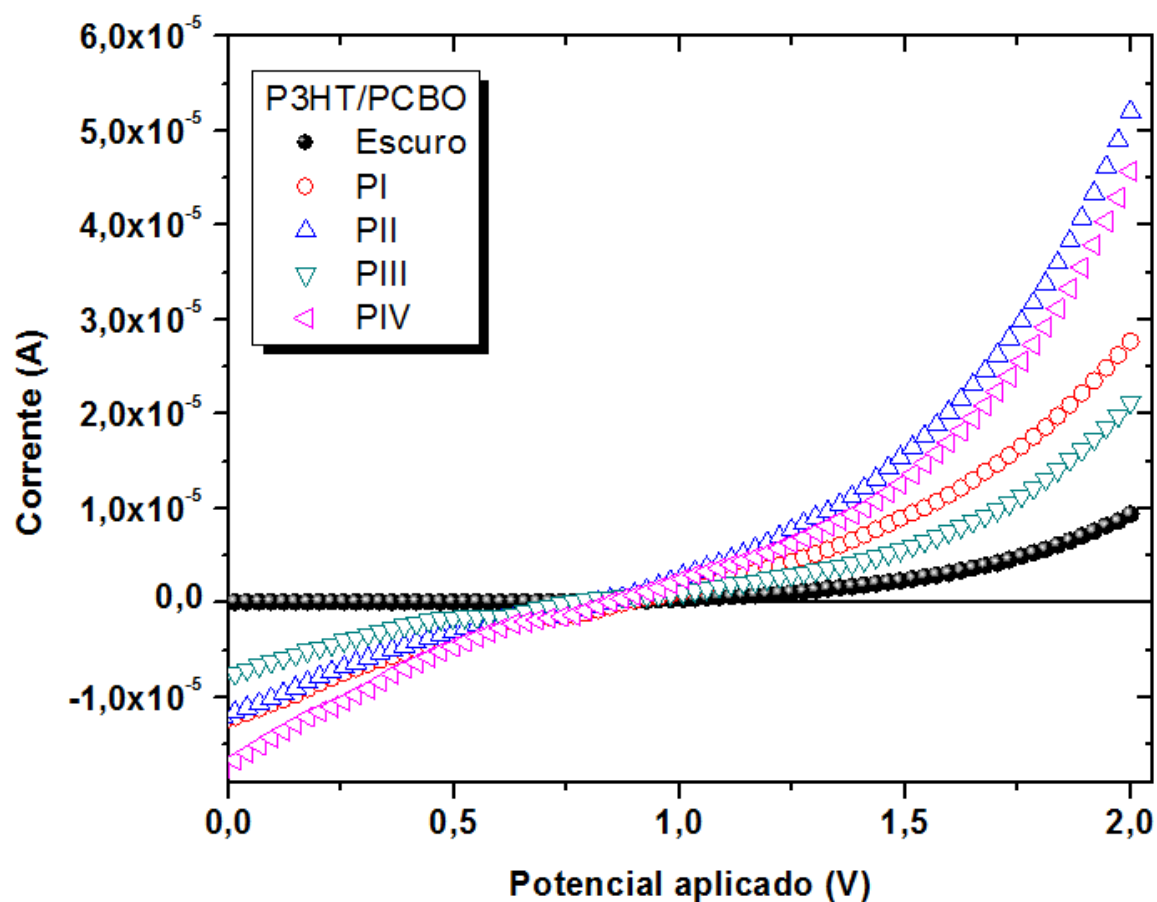


Figura 5.5: Curvas $J \times V$ dos dispositivos fotovoltaicos sob intensidade de 100 mW/cm^2 , com área ativa de $0,14 \text{ cm}^2$. (ITO/PEDOT:PSS/P3HT/PCBO/Al).

Analisando a Tabela 5.1, podemos concluir que os parâmetros V_{OC} , J_{SC} e FF praticamente permanecem iguais em todas as condições de preparação. No entanto, a influência da velocidade

Tabela 5.1: Parâmetros fotovoltaicos para o sistema (ITO/PEDOT:PSS/P3HT/PCBO/Al) com espessura média da camada ativa da ordem de $(163,85 \pm 18,05) \text{ nm}$.

Ensaio	Variáveis do processo		Parâmetros elétricos			
	Velocidade (rpm)	Temperatura (°C)	V_{OC} (V)	I_{SC} (μA)	FF	η (%)
PI	750	120	0,87	12,52	19,86	0,01461
PII	1000	120	0,82	11,91	18,82	0,01298
PIII	750	150	0,74	7,77	16,98	0,00738
PIV	1000	150	0,83	17,10	19,78	0,02011

sobre a eficiência torna-se preponderante para temperaturas próximas de 150 °C, quando a eficiência aumenta cerca de 3 vezes ao passarmos da velocidade de rotação de 750 rpm para 1000 rpm, efeito que não é verificado para a temperaturas de preparação na faixa de 120 °C.

De forma semelhante, para uma mesma velocidade de rotação a eficiência praticamente aumenta em 100 %, quando comparamos as temperaturas de 120 °C e 150 °C. Isso pode ser explicado ao se considerar a influência do aumento da temperatura como um fator importante na definição da cristalinidade dos filmes. De maneira geral, os mecanismos de transporte são favorecidos pelo aumento da temperatura, o que explica a variação dos valores da eficiência.

Para estudar os dispositivos com ITO/PEDOT:PSS/PANI-AuNPs/MEH:PPV/Al, escolhemos fixar dois dos parâmetros de preparação: a velocidade (1500 rpm) e o tempo de rotação (120 s). Com

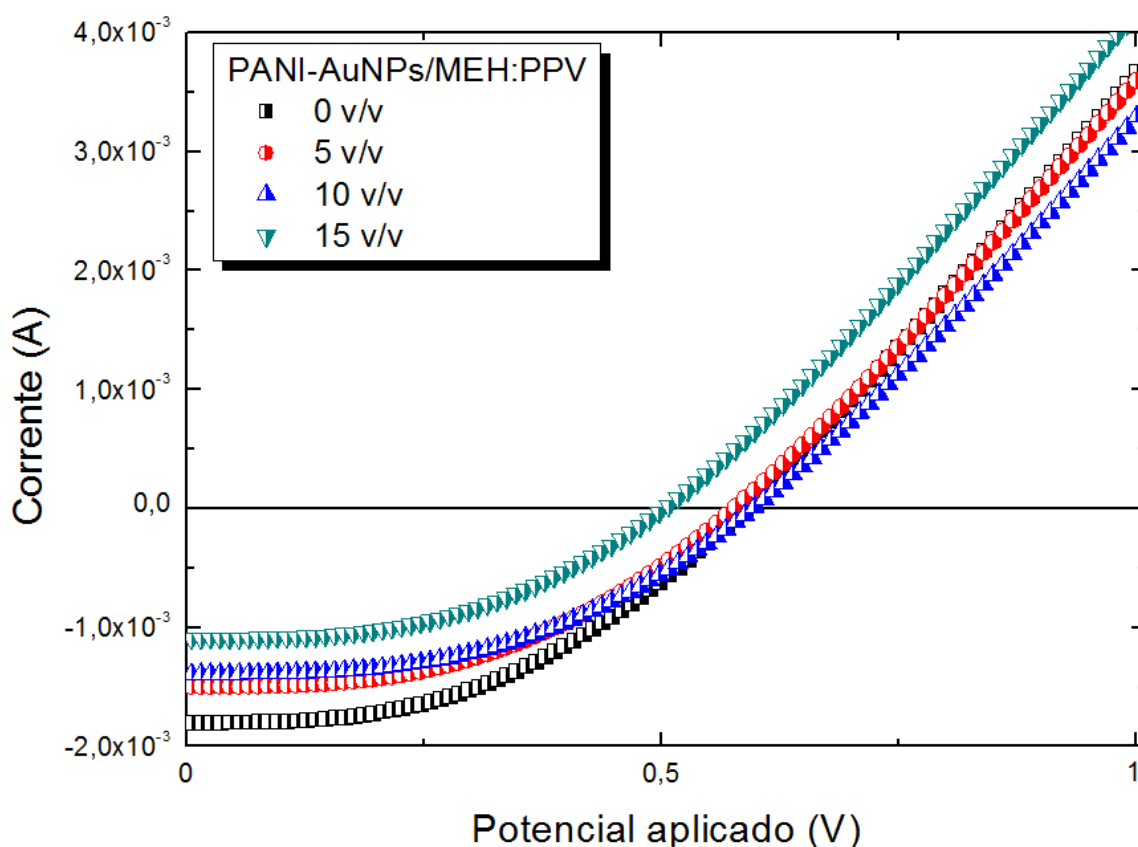


Figura 5.6: Curvas $I \times V$ dos dispositivos fotovoltaicos sob intensidade de 100 mW/cm², com área ativa de 0,14 cm². (ITO/PEDOT:PSS/MEH:PPV/Pani-AuNPs/Al).

isso, avaliamos a influência da concentração do compósito Pani-AuNPs sobre a resposta elétrica dos dispositivos.

Ao compararmos as curvas $I \times V$, mostradas na Fig. 5.6, observa-se que a fotocondução exibida pela corrente de curto circuito varia entre 1,77 a 1,08 mA, e que a tensão de circuito aberto apresenta valores em torno de 0,59 V. Dessa maneira pode-se notar que a redução da corrente de curto circuito está diretamente relacionada com o aumento da presença de compósito de PANI-AuNPs, em relação aos dispositivos contendo apenas MEH-PPV.

Segundo Cai et al. (2010), a taxa de recombinação do par elétron-buraco é maior para valores menores de V_{OC} , o que pode ser verificado também em nossos dispositivos quando comparamos as arquiteturas com e sem o compósito PANI-AuNPs (MIV e MI). Uma explicação para este efeito pode estar relacionada com o estado de oxidação da PANI (leucoesmeraldina) presente no compósito e que possui baixa condutividade elétrica quando estudada isoladamente (Ameen et al., 2010). A redução verificada nos valores de corrente de curto circuito é acompanhada também pela redução tanto do fator de forma quanto da eficiência (η).

As propriedades metálicas e os valores de função trabalho das nanopartículas de ouro são próximas daquelas do sistema do PEDOT:PSS. Assim, poderia ser esperado que, com sua adição, o transporte dos buracos viesse a ser aumentado, o que não foi verificado. Outro fator relevante para a redução do desempenho está relacionado com a ausência de um material de melhor desempenho em aceitar elétrons, no caso, com maiores valores de afinidade e condutividade eletrônica para compor a blenda. Sabidamente, os derivados fullerênicos (C_{60} , PCBM, PCBO, etc) desempenham esse papel. No entanto, devido à dificuldade de fornecimento dos fullerenos não nos foi possível aprimorar os dispositivos com novas arquiteturas para compor a camada ativa deste último sistema.

Tabela 5.2: Parâmetros fotovoltaicos para o sistema (ITO/PEDOT:PSS/PANI-Au/MEH:PPV/Al) com espessura média da camada ativa da ordem de $(93,03 \pm 4,12)$ nm.

Ensaio	Variável do processo	Parâmetros elétricos			
	Pani-AuNPs (%v/v)	V_{OC} (V)	I_{SC} (mA)	FF	η (%)
MI	Puro	0,51	1,77	16,3	0,07001
MII	5	0,57	1,49	10,3	0,04166
MIII	10	0,59	1,40	9,2	0,03619
MIV	15	0,58	1,08	4,8	0,01432

5.3.2 Caracterização AC

Os dispositivos foram investigados para o regime de corrente alternada pelo uso da espectroscopia de impedância elétrica. A técnica de impedância é uma ferramenta importante que permite investigar os mecanismo de condução de materiais desordenados, em especial os polímeros.

Desta maneira, foram realizadas medidas de impedância elétrica complexa para diferentes potenciais com o intuito de examinar a contribuição da injeção de portadores nos dispositivos quando da ausência de iluminação, e com isso estudar a mobilidade dos portadores eletrônicos.

Nesta seção apresentamos os diagramas de Nyquist¹ para as arquiteturas de dispositivo estudadas com camada ativa P3HT/PCBO e PANI-AuNPs/MEH:PPV, que são mostradas nas Fig. 5.7 e Fig. 5.8, respectivamente. Para o sistema padrão (P3HT/PCBO) analisarmos o espectro de impedância (Fig. 5.7) o qual observamos uma variação no diâmetro de cada semicírculo, para cada potencial aplicado, o que está de acordo com os trabalhos de Perrier et al. (2012) e Garcia-Belmonte et al. (2010) sobre o sistema em estudo.

É interessante notar que para o sistema da Fig. 5.7, à medida em que aumenta o valor do potencial aplicado, a parte real da impedância aumenta de maneira não linear, o que é característico de sistemas não ôhmicos. Deve ser notado, também, que não há variação nos valores da impedância real para altas frequências. Pode-se ver que para os diferentes potenciais aplicados, as curvas de Nyquist não são semicírculos perfeitos, indicando uma dependência com a frequência para os valores de condutividade,

¹ ver seção 3.2.1

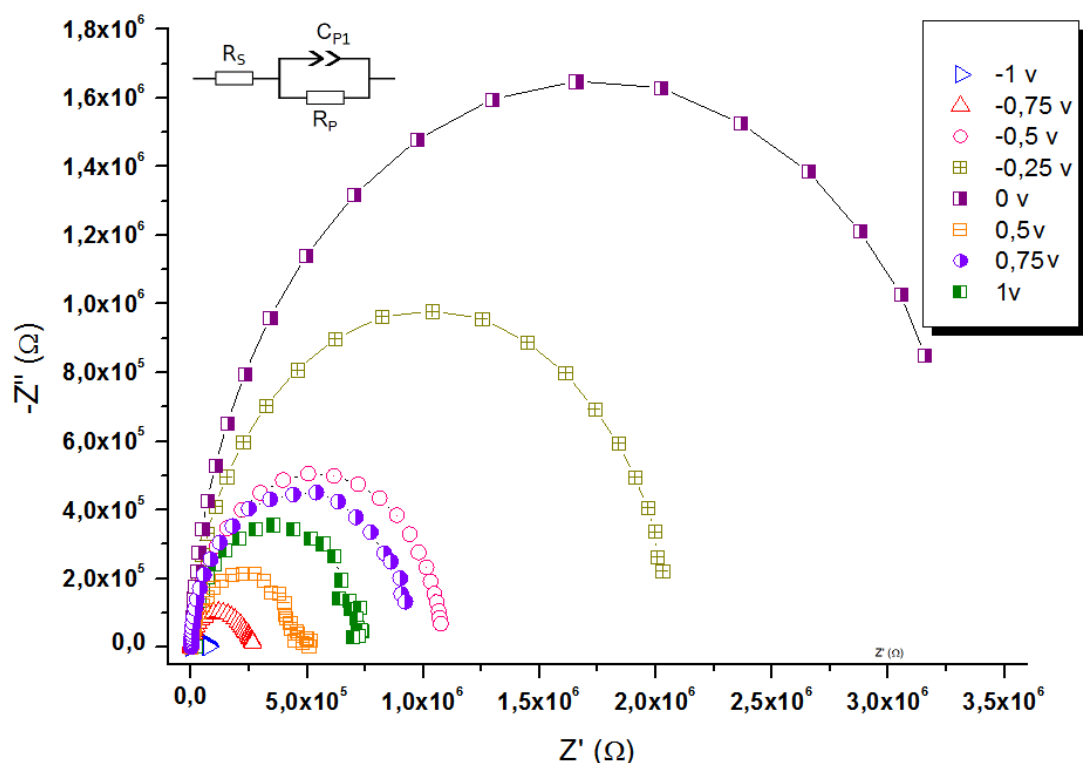


Figura 5.7: Diagrama de Nyquist para o sistema padrão P3HT:PCBM.

conforme destacado por Sharma et al. (2001). Isso evidencia um comportamento capacitivo não ideal, o que revela serem os efeitos de polarização e acúmulo de carga fortemente influenciados pela rugosidade e não uniformidade das propriedades interfaciais da junção metal/polímero.

A análise dos diagramas da Fig 5.7 e Fig. 5.8 nos permite modelar os semicírculos encontrados por circuitos de Randles acoplados a uma resistência em série. Para obter um melhor ajuste dos dados, utilizamos um CPE, conforme definido na seção 3.2.1, para modelar os semicírculos como elemento do circuito Randles (detalhe nas figuras), substituindo um capacitor por um elemento de fase constante, cuja resistência R_S está associada a processos resistivos do interior do material, enquanto que R_P e C_P a processos resistivos e capacitivos, respectivamente, da junção semiconductor/metal.

As curvas de Nyquist dos dispositivos à base de MEH:PPV são mostradas na Fig. 5.8, onde pode ser observado que a impedância real do sistema aumenta à medida que o percentual de compósito aumenta. Para baixas frequências, no intervalo de 20 mHz a 0,5 mHz, o comportamento torna-se predominantemente resistivo, indicando que para o sistema da Fig. 5.8a ocorre uma degradação

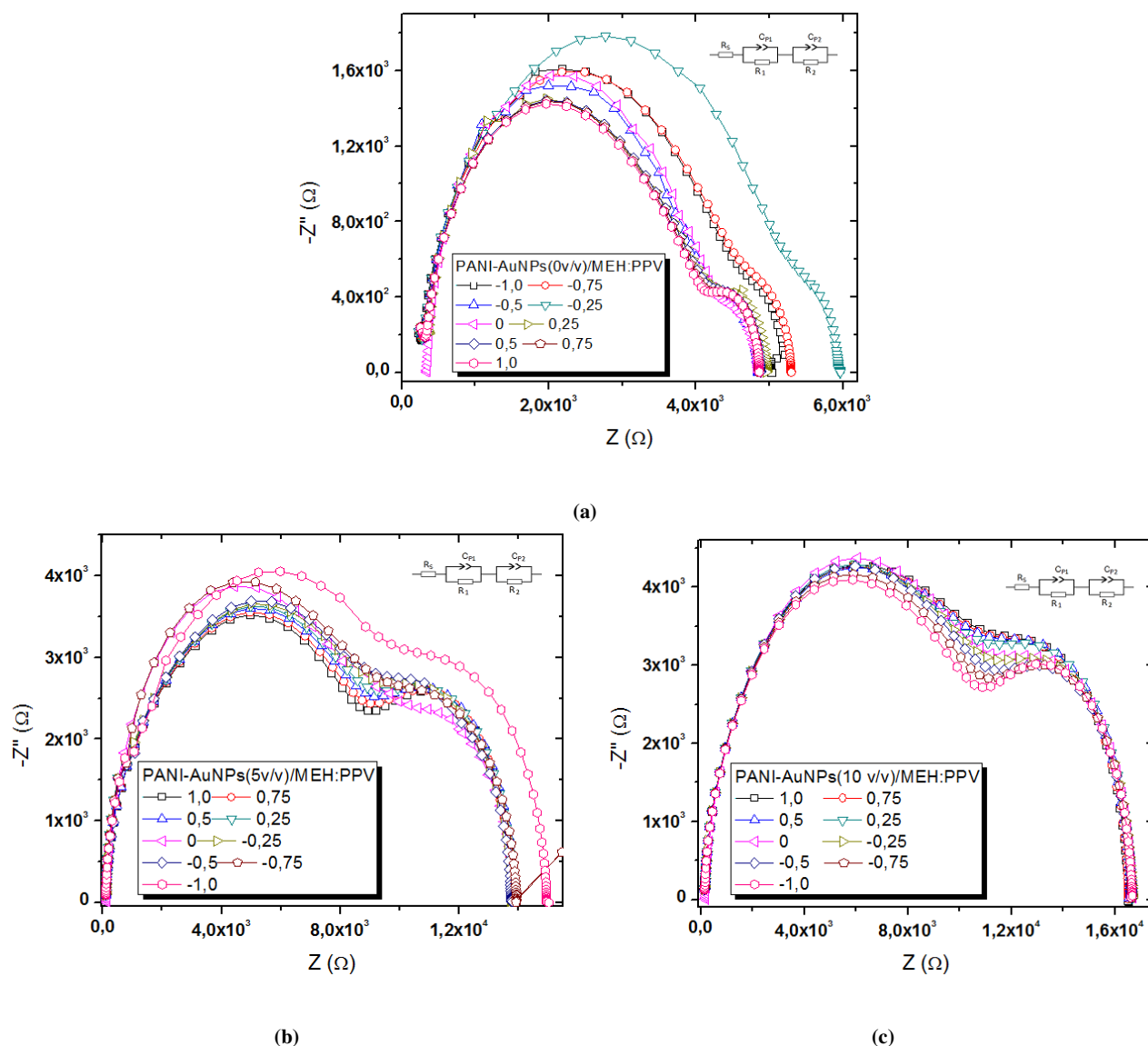


Figura 5.8: Diagramas de Nyquist para os dispositivos do tipo PANI-AuNPs/MEH:PPV contendo diferentes percentuais de compósito (a) 0 %v/v (b) 5 %v/v (c) 10 %v/v.

diretamente relacionada aos processos de preparação dos dispositivos em ambiente onde há presença de oxigênio e luz. Como reporta Echabaane et al. (2013), a degradação do MEH:PPV é um processo fotoquímico resultante da quebra dos grupos vinil derivados das cadeias de PPV, com a formação de grupos carbonila, o que reduz o tamanho das regiões semicristalinas e altera as propriedades eletrônicas do material.

O tempo de vida dos dispositivos contendo MEH:PPV foi estimado em torno de 12 h, enquanto que as amostras com P3HT apresentaram tempos de vida bem maiores, na casa de 100 h. Este tempo foi medido até o momento em que os dispositivos param de operar. Desta maneira não conseguimos efetuar as medidas de impedância elétrica dos dispositivos na condição MIV, pois estas já apresentavam um comportamento completamente resistivo ao serem realizadas as medidas de impedância no dia seguinte.

Para o caso da Fig. 5.8a, com base nos trabalhos de Echabaane et al. (2013), podemos identificar a degradação do sistema quando as medidas e a preparação são realizadas sob condições ambientes na presença de oxigênio, mas na ausência de luz. No caso das demais curvas (Fig. 5.8b e Fig. 5.8c), o comportamento resistivo (condutividade) foi mais diretamente afetado pela presença da PANI leucoesmeraldina no sistema, o que é evidenciado pela existência de um segundo arco em baixas frequências.

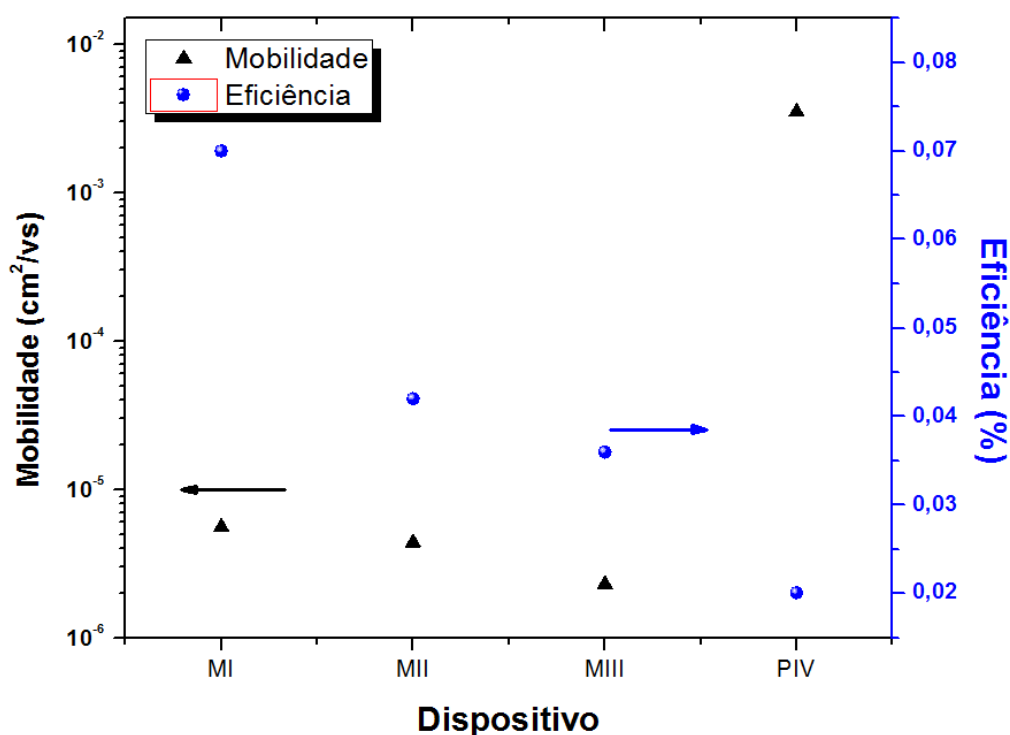


Figura 5.9: Curvas de mobilidade e eficiência para os dispositivos fotovoltaicos investigados.

Com base na aproximação dos modelos propostos por (Garcia-Belmonte et al., 2010) ao analisar os resultados experimentais da caracterização por impedância elétrica para sistemas fotovoltaicos baseados em filmes finos, pudemos estimar a mobilidade dos portadores eletrônicos, segundo os ajustes efetuados para cada dispositivo, como mostrado na Fig. 5.9. Ao analisar as curvas de mobilidade para o sistema proposto (PANI-AuNPs/MEH:PPV) em função da concentração do compósito, nota-se uma ligeira redução da mobilidade, que é acompanhada pela redução da eficiência, à medida em que o percentual de compósito aumenta nos dispositivos.

A partir da Fig. 5.9 é evidente a influência tanto da polianilina no estado leucoesmeraldina, como a fragilidade e a rápida fotodegradação dos dispositivos a base de MEH:PPV, quando preparados sob exposição direta ao ar. Diante do fato de não controlarmos as condições do ambiente de preparação dos dispositivos e de não usarmos, na totalidade das camadas ativas, os materiais mais apropriados na heterojunção doador/aceitador de cada dispositivo, não nos foi possível verificar altas taxas de eficiência de conversão de energia, ou mesmo, maiores do que 1 %.

Desta maneira, fica a perspectiva de um estudo mais detalhado da fotodegradação e das razões para a estabilidade dos dispositivos para vários ciclos de operação em condições ambientes de luz e oxigênio por meio das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. No futuro, será interessante também complementar a análise elétrica por meio das curvas de capacitância-tensão e das medidas de eficiência de conversão em função do comprimento de onda (resposta espectral), com o objetivo de completar a caracterização elétrica dos dispositivos.

Vimos que os resultados das medidas de impedância elétrica foram extremamente importantes, ao nos permitir estimar a mobilidade eletrônica para os diferentes tipos de dispositivos. Os valores obtidos fora bem próximos aos reportados na literatura para os materiais utilizados, o que fortalece nossa proposta inicial de estendermos o método de impedância elétrica ao estudo de dispositivos fotovoltaicos de estado sólido.

Outra vantagem da técnica de caracterização elétrica por impedância sobre os métodos tradicionais de medida de mobilidade de portadores está na quantidade de grandezas elétricas auxiliares

que podem ser estimadas a partir da variação do potencial dc e ac aplicado, mesmo mantendo a simplicidade inicial do aparato experimental utilizado.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

A tecnologia fotovoltaica orgânica tenha atraído bastante atenção nos últimos anos, a origem dos mecanismos de fotogeração e transporte de portadores com esses materiais ainda se constitui em uma questão em aberto. A presente investigação teve como escopo inicial entender os processos de condução em células solares orgânicas para responder questões relacionadas à dinâmica do transporte de carga em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, e também desenvolver a capacidade de mensurar a mobilidade dos portadores de carga, de modo a estimar quantitativamente os valores da eficiência de conversão de potência para diferentes dispositivos.

Assim, ao longo deste trabalho foram levantadas questões e hipóteses de investigação que mostraram evidências de que o aumento da velocidade de rotação do *spinner*, na etapa de preparação de filmes finos orgânicos, contribui para o aumento da eficiência de conversão de energia dos dispositivos fotovoltaicos. A velocidade de rotação e o valor de temperatura de *annealing* estão relacionados respectivamente com a geometria e a morfologia da camada ativa das células solares sob investigação. Foi possível ainda verificar que o aumento da velocidade de rotação favorece a melhora do desempenho, ao proporcionar a diminuição média da espessura dos dispositivos, encurtando assim a distância de difusão percorrida até os eletrodos pelos portadores de carga. No entanto, a influência da temperatura não contribuiu definitivamente para o aumento da eficiência ou a variação dos demais parâmetros elétricos dos dispositivos.

Por meio da caracterização elétrica ac e dc, ao analisarmos a influência de novas nanoestruturas orgânicas, como a adição do composto de PANI-AuNPs, sobre o desempenho das células solares

testadas, verificou-se uma redução na performance geral dos dispositivos. Esse resultado, porém, não é conclusivo e necessita ser objeto de novas pesquisas, principalmente ao serem levadas em conta os trabalhos de Zhao et al. (2014) sobre a influência da PANI como coletora de buracos e doadora de elétrons quando utilizada em células solares orgânicas de alto desempenho. Desta maneira, a relevância do presente trabalho está no domínio das técnicas de preparação e caracterização dos dispositivos e na investigação dos processo de auto-organização morfológica das cadeias moleculares PANI-AuNPs e MEH:PPV, além da análise de seu impacto nos processos de geração e transferência eletrônica, demonstrando o efetivo progresso sobre o desenvolvimento de células fotovoltaicas híbridas baseadas em semicondutores orgânicos e materiais inorgânicos. O entendimento desses mecanismos é essencial para o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes, duráveis e, portanto, de melhor qualidade.

Nesta perspectiva de investigação do sistema à base do MEH:PPV, pode-se responder qual a influência do compósito PANI-AuNPs na capacidade de geração de carga por fotoindução, e então estabelecer o seu perfil condutor. Com a introdução do compósito PANI-AuNPs foi observada a redução tanto da eficiência quanto da mobilidade dos dispositivos, o que foi acompanhado por uma redução no valor da corrente de curto circuito. Isso parece indicar a redução da capacidade de separação de carga, provavelmente devido à baixa mobilidade elétrica da matriz de polianilina no compósito, o que leva a uma diminuição na taxa de coleta de portadores de carga pelos eletrodos.

O estudo detalhado permitiu confirmar as hipóteses de investigação onde o aumento da velocidade de rotação maximiza a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos (H_0) e o aumento da temperatura não altera a eficiência dos dispositivos (H_1). Nesse sentido, as dificuldades encontradas se situaram nas etapas de confecção das estruturas fotovoltaicas, o que envolveu desde a preparação das soluções até a deposição dos filmes metálicos. Nós tivemos ainda a oportunidade de estabelecer quão sensíveis são as condições para o controle da morfologia dos filmes e da fabricação das junções semicondutoras. No entanto, precisamos ainda aprofundar a investigação da interação elétrica do compósito e averiguar a necessidade de customizações do processo de oxidação da PANI, com vistas a otimizar a resposta elétrica e óptica com o uso de novos materiais e a adoção de novos desenhos da camada ativa.

Mesmo assim, podemos destacar que os resultados obtidos abrem a perspectiva para o uso da espectroscopia de impedância elétrica, quando aplicada a dispositivos fotovoltaicos de filmes finos, de modo que nos permite melhor entender os mecanismos de condução com as mudanças estruturais da camada ativa, o que passa tanto por modificações do *layout* interno dos dispositivos quanto pelo uso de outros semicondutores orgânicos.

Por fim, em sua essência o desenvolvimento deste trabalho proporcionou uma sólida experiência nas principais técnicas de preparação de materiais e de dispositivos em eletrônica molecular e de caracterização ótica e elétrica, bem como nas técnicas de preparação de filmes finos de metais sintéticos. De tal sorte, será desejável a ampliação deste trabalho pelo aprofundamento do estudo do comportamento fotocondutor por meio do uso de novos materiais híbridos doador/aceitador/partícula metálica, explorando não apenas a variação na geometria e natureza das nanopartículas metálicas, mas também dos estados de oxidação da polianilina. Além disso, pretendemos complementar os novos estudos com uma avaliação da influência de novas morfologias da camada ativa por meio do uso de diferentes solventes orgânicos.

Referências

- Akamatsu, H., Inokuchi, H., and Matsunaga, Y. (1954). Electrical conductivity of the perylene-bromine complex. *Nature*, 173:168–169.
- Ameen, S., Shaheer Akhtar, M., and Husain, M. (2010). A review on synthesis processing, chemical and conduction properties of polyaniline and its nanocomposites. *Science of Advanced Materials*, 2(4):441–462.
- Arredondo, B., Romero, B., Pozo, G. D., Sessler, M., Veit, C., and Würfel, U. (2014). Impedance spectroscopy analysis of small molecule solution processed organic solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128(0):351 – 356.
- Ayad, M. M., Salahuddin, N. A., Minisy, I. M., and Amer, W. A. (2014). Chitosan/polyaniline nanofibers coating on the quartz crystal microbalance electrode for gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202(0):144 – 153.
- Babu, V. J., Vempati, S., Sundarrajan, S., Sireesha, M., and Ramakrishna, S. (2013). Effective nanostructured morphologies for efficient hybrid solar cells. *Solar Energy*, (0):–.
- Bakhiyi, B., Labrèche, F., and Zayed, J. (2014). The photovoltaic industry on the path to a sustainable future - environmental and occupational health issues. *Environment International*, 73(0):224 – 234.
- Bergqvist, J., Mauger, S. A., Tvingstedt, K., Arwin, H., and Inganäs, O. (2013). In situ reflectance imaging of organic thin film formation from solution deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 114:89–98.

- Blomquist, M., Lindfors, T., Vähäsalo, L., Pivrikas, A., and Ivaska, A. (2006). Electropolymerization and characterization of poly(*n*-methylaniline) and poly(*n*-butylaniline) in mixtures of aqueous and organic solvents. *Synthetic metals*, 156(7):549–557.
- Boxman, R. L., Haber, D., Sanders, D., and Martin, P. J. (2008). *Handbook of Vacuum Arc Science & Technology: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press.
- Brabec, C., Scherf, U., and Dyakonov, V. (2011). *Organic photovoltaics: materials, device physics, and manufacturing technologies*. John Wiley & Sons.
- Brabec, C., Scherf, U., and Dyakonov, V. (2014). *Organic photovoltaics: materials, device physics, and manufacturing technologies*. John Wiley & Sons.
- Bundgaard, E. and Krebs, F. C. (2007). Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(11):954–985.
- Cai, W., Gong, X., and Cao, Y. (2010). Polymer solar cells: recent development and possible routes for improvement in the performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2):114–127.
- Carlé, J. E. and Krebs, F. C. (2013). Technological status of organic photovoltaics (opv). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119(0):309 – 310. Thin-film Photovoltaic Solar Cells.
- Chang, H., Wang, P., Li, H., Zhang, J., and Yan, D. (2013). Solvent vapor assisted spin-coating: A simple method to directly achieve high mobility from {P3HT} based thin film transistors. *Synthetic Metals*, 184(0):1 – 4.
- Chen, J., Dong, P., Di, D., Wang, C., Wang, H., Wang, J., and Wu, X. (2013). Controllable fabrication of 2d colloidal-crystal films with polystyrene nanospheres of various diameters by spin-coating. *Applied Surface Science*, 270(0):6 – 15.
- Chen, M. (2014). Chlorophyll modifications and their spectral extension in oxygenic photosynthesis. *Annual review of biochemistry*, (0).
- Chenvidhya, D., Kirtikara, K., and Jivacate, C. (2003). A new characterization method for solar cell dynamic impedance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 80(4):459 – 464.
- Cho, A. R., Kim, E. H., Park, S. Y., and Park, L. S. (2014). Flexible oled encapsulated with gas barrier film and adhesive gasket. *Synthetic Metals*, 193:77–80.

- de Melo, C. P., De Andrade, C. A. S., and Dos Santos, C. G. (2009). Fluorescent nanoparticle composites themselves, process for the preparation of such composites, and use in rapid diagnosis systems with affinity to biological molecules. US Patent App. 12/934,216.
- Deibel, C. and Dyakonov, V. (2010). Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics*, 73(9):096401.
- Deibel, C., Strobel, T., and Dyakonov, V. (2010). Role of the charge transfer state in organic donor–acceptor solar cells. *Advanced Materials*, 22(37):4097–4111.
- Duche, D., Torchio, P., Escoubas, L., Monestier, F., Simon, J.-J., Flory, F., and Mathian, G. (2009). Improving light absorption in organic solar cells by plasmonic contribution. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8):1377 – 1382.
- Echabaane, M., Rouis, A., Bonnamour, I., and Ben Ouada, H. (2013). Electrical and electrochemical properties of the meh–ppv and meh–ppv doped calix [4] arene derivative layers for the detection of Cu^{2+} and Na^{+} ions. *Measurement*, 46(8):2411–2422.
- Efficiency, P. C. and Riisager, L. B. L. (2009). Polymer solar cells.
- Eley, D. (1948). Phthalocyanines as semiconductors. *Nature*, 162(4125):819.
- Emslie, A. G., Bonner, F. T., and Peck, L. G. (1958). Flow of a viscous liquid on a rotating disk. *Journal of Applied Physics*, 29(5):858–862.
- Faez, R.; Reis, C. d. F. P. S. K. O. K. R. G. D. P. M.-A. (2000). Polímeros condutores. *Química Nova na Escola*, (11).
- Fonash, S. (2012). *Solar cell device physics*. Elsevier.
- Garcia-Belmonte, G., Boix, P. P., Bisquert, J., Sessolo, M., and Bolink, H. J. (2010). Simultaneous determination of carrier lifetime and electron density-of-states in p3ht:pcbm organic solar cells under illumination by impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2):366 – 375.
- Garcia-Belmonte, G., Munar, A., Barea, E. M., Bisquert, J., Ugarte, I., and Pacios, R. (2008). Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. *Organic Electronics*, 9(5):847 – 851.

- Glatthaar, M., Riede, M., Keegan, N., Sylvester-Hvid, K., Zimmermann, B., Niggemann, M., Hinsch, A., and Gombert, A. (2007). Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy. *Solar energy materials and solar cells*, 91(5):390–393.
- Goetzberger, A. and Hebling, C. (2000). Photovoltaic materials, past, present, future. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62(1-2):1–19.
- Goetzberger, A., Hebling, C., and Schock, H.-W. (2003). Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 40(1):1 – 46.
- Goulet, P. J. and Lennox, R. B. (2010). New insights into Brust- schiffrin metal nanoparticle synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 132(28):9582–9584.
- Gunes, S., Neugebauer, H., and Sariciftci, N. S. (2007). Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical Reviews-Columbus*, 107(4):1324–1338.
- He, Z., Zhong, C., Su, S., Xu, M., Wu, H., and Cao, Y. (2012). Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nature Photonics*, 6(9):591–595.
- Heeger, A. J. (2001). Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40(14):2591–2611.
- Heeger, A. J. and Sariciftci, N. (1994). Conjugated polymer-acceptor heterojunctions; diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. US Patent 5,331,183.
- Heeger, A. J., Welch, G. C., Leong, W. L., Takacs, C. J., Bazan, G. C., and Sun, Y. (2012). Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency. *Nature materials*, 11(1):44–48.
- Hoppe, H. and Sariciftci, N. S. (2004). Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research*, 19(07):1924–1945.
- Huang, Z., Liu, E., Shen, H., Xiang, X., Tian, Y., Xiao, C., and Mao, Z. (2011). Preparation of polyaniline nanotubes by a template-free self-assembly method. *Materials Letters*, 65(13):2015 – 2018.
- Ito, O. and D’Souza, F. (2012). Recent advances in photoinduced electron transfer processes of fullerene-based molecular assemblies and nanocomposites. *Molecules*, 17(5):5816–5835.

- Jiang, P. and McFarland, M. J. (2004). Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating. *Journal of the American Chemical Society*, 126(42):13778–13786.
- Jørgensen, M., Carlé, J. E., Søndergaard, R. R., Lauritzen, M., Dagnæs-Hansen, N. A., Byskov, S. L., Andersen, T. R., Larsen-Olsen, T. T., Böttiger, A. P., Andreasen, B., Fu, L., Zuo, L., Liu, Y., Bundgaard, E., Zhan, X., Chen, H., and Krebs, F. C. (2013). The state of organic solar cells - a meta analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119(0):84 – 93. Thin-film Photovoltaic Solar Cells.
- Kaur, N., Singh, M., Pathak, D., Wagner, T., and Nunzi, J. (2014). Organic materials for photovoltaic applications: Review and mechanism. *Synthetic Metals*, 190(0):20 – 26.
- Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., and Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3):668–677.
- Kern, J. (2014). *Field Dependence of Charge Carrier Generation in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells*. PhD thesis.
- Kern, W. (1991). *Thin film processes II*, volume 2. Academic press.
- Khelifi, S., Decock, K., Lauwaert, J., Vrielinck, H., Spoltore, D., Piersimoni, F., Manca, J., Belghachi, A., and Burgelman, M. (2011). Investigation of defects by admittance spectroscopy measurements in poly (3-hexylthiophene):(6, 6)-phenyl c61-butyric acid methyl ester organic solar cells degraded under air exposure. *Journal of Applied Physics*, 110(9):094509.
- Khelifi, S., Voroshazi, E., Spoltore, D., Piersimoni, F., Bertho, S., Aernouts, T., Manca, J., Lauwaert, J., Vrielinck, H., and Burgelman, M. (2014). Effect of light induced degradation on electrical transport and charge extraction in polythiophene:fullerene (p3ht:pcbm) solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120, Part A(0):244 – 252.
- Kim, W., Duong, V.-H., Nguyen, T.-T., and Choi, W. (2013). Analysis of the effects of inverter ripple current on a photovoltaic power system by using an {AC} impedance model of the solar cell. *Renewable Energy*, 59(0):150 – 157.

- Krebs, F. C. (2009). Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4):394–412.
- Lawrence, C. (1988). The mechanics of spin coating of polymer films. *Physics of Fluids (1958-1988)*, 31(10):2786–2795.
- Lee, C.-K. and Pao, C.-W. (2014). Nanomorphology evolution of p3ht:pcbm blends during solution-processing from coarse-grained molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*.
- Lee, C. W., Kim, O. Y., and Lee, J. Y. (2013). Organic materials for organic electronic devices. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (0):–.
- Lee, J. H., Park, J. H., Kim, J. S., Lee, D. Y., and Cho, K. (2009). High efficiency polymer solar cells with wet deposited plasmonic gold nanodots. *Organic Electronics*, 10(3):416 – 420.
- Li, D., Liu, X., Dong, G., Duan, L., Zhang, D., Zhao, H., Wang, L., and Qiu, Y. (2014). A flexible blue light sensitive organic photodiode with high properties for the applications in low-voltage-control circuit and flexion sensors. *Laser & Photonics Reviews*, 8(2):316–323.
- Li, J., Liu, J., Gao, C., Zhang, J., and Sun, H. (2009). Influence of mwcnts doping on the structure and properties of pedot: Pss films. *International Journal of Photoenergy*, 2009.
- Li, L.-L. and Diau, E. W.-G. (2013). Porphyrin-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 42(1):291–304.
- Maissel, L. I. and Glang, R. (1995). Handbook of thin film technology.
- Marchesi, L. and Pereira, E. (2014). The influence of the drying process on electrochemical properties of p3ht/pcbm (1.00/0.25 wt%) electrodes. *Synthetic Metals*, 194(0):82 – 87.
- Meteonorm (2012). Meteonorm. http://meteonorm.com/fileadmin/user_upload/maps/gh_map_world_v7.png/. [Online; acessado em 15-Maio-2014].
- Middleman, S. (1987). The effect of induced air-flow on the spin coating of viscous liquids. *Journal of applied physics*, 62(6):2530–2532.
- Mouhamad, Y., Mokarian-Tabari, P., Clarke, N., Jones, R., and Geoghegan, M. (2014). Dynamics of polymer film formation during spin coating. *Journal of Applied Physics*, 116(12):123513.

- Muccini, M., Capelli, R., and Toffanin, S. (2014). Electroluminescent organic transistor. US Patent 8,729,540.
- Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A., and Larsen, N. (2005). 6 studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)*, 101:174–201.
- Ohring, M. (2001). *Materials science of thin films*. Academic press.
- Park, D. H., Kim, M. S., and Joo, J. (2010). Hybrid nanostructures using [small pi]-conjugated polymers and nanoscale metals: synthesis, characteristics, and optoelectronic applications. *Chem. Soc. Rev.*, 39:2439–2452.
- Park, S. H., Roy, A., Beaupré, S., Cho, S., Coates, N., Moon, J. S., Moses, D., Leclerc, M., Lee, K., and Heeger, A. J. (2009). Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100&percent. *Nature photonics*, 3(5):297–302.
- Perrier, G., de Bettignies, R., Berson, S., Lemaître, N., and Guillerez, S. (2012). Impedance spectroscopy of optimized standard and inverted p3ht-pcbm organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101(0):210 – 216.
- Pop, S. D., Kate, S. P., Rappich, J., and Hinrichs, K. (2014). Tunable optical constants of thermally grown thin porphyrin films on silicon for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 127(0):169 – 173.
- Proctor, C. M., Kuik, M., and Nguyen, T.-Q. (2013). Charge carrier recombination in organic solar cells. *Progress in Polymer Science*, 38(12):1941 – 1960. Topical issue on Conductive Polymers.
- Qiao, L., Wang, D., Zuo, L., Ye, Y., Qian, J., Chen, H., and He, S. (2011). Localized surface plasmon resonance enhanced organic solar cell with gold nanospheres. *Applied Energy*, 88(3):848 – 852.
- Santos, R. F. d. S. (2013). Caracterização das propriedades luminescentes de compósitos pani/aunps e sua aplicação em testes de diagnósticos rápidos.
- Sariciftci, N., Smilowitz, L., Heeger, A. J., and Wudl, F. (1992). Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 258(5087):1474–1476.
- Schulz, F., Homolka, T., Bastús, N. G., Puentes, V. F., Weller, H., and Vossmeier, T. (2014). Little adjustments significantly improve the turkevich synthesis of gold nanoparticles. *Langmuir*.

- Sharma, G., Saxena, D., and Roy, M. (2001). Electrical and impedance spectral characterisation of ito/dag/in device. *Synthetic metals*, 123(2):189–196.
- Shimano, J. Y. and MacDiarmid, A. G. (2001). Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity? *Synthetic Metals*, 123(2):251–262.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., and Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(ch) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16):578–580.
- Smestad, G. P. (2002). *Optoelectronics of solar cells*. SPIE press.
- Spanggaard, H. and Krebs, F. C. (2004). A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(2):125–146.
- Szent-Gyorgyi, A. (1946). Internal photo-electric effect and band spectra in proteins. *Nature*, 157(4000):875–875.
- Tang, Q., Lin, L., Zhao, X., Huang, K., and Wu, J. (2012). p–n heterojunction on ordered zno nanowires/polyaniline microrods double array. *Langmuir*, 28(8):3972–3978.
- Tiwari, A., Boukherroub, R., and Sharon, M. (2013). *Solar Cell Nanotechnology*. John Wiley & Sons.
- Ucan, D., Kanik, F. E., Karatas, Y., and Toppare, L. (2014). Synthesis and characterization of a novel polyphosphazene and its application to biosensor in combination with a conducting polymer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 201(0):545 – 554.
- Upadhyaya, H. M., Senthilarasu, S., Hsu, M.-H., and Kumar, D. K. (2013). Recent progress and the status of dye-sensitised solar cell (dssc) technology with state-of-the-art conversion efficiencies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119(0):291 – 295. Thin-film Photovoltaic Solar Cells.
- Vanlaeke, P., Swinnen, A., Haeldermans, I., Vanhoyland, G., Aernouts, T., Cheyys, D., Deibel, C., D’Haen, J., Heremans, P., Poortmans, J., and Manca, J. (2006). P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14):2150 – 2158.
- Veldman, D., Meskers, S. C., and Janssen, R. A. (2009). The energy of charge-transfer states in electron donor–acceptor blends: Insight into the energy losses in organic solar cells. *Advanced Functional*

Materials, 19(12):1939–1948.

Wiethaus, G. (2010). *Síntese e Caracterização de Novas Iminas com Aplicação em Óptica Não-Linear*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Yang, X. and Uddin, A. (2014). Effect of thermal annealing on p3ht:pcbm bulk-heterojunction organic solar cells: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30(0):324 – 336.

Yeo, J.-S., Yun, J.-M., Kim, D.-Y., Kim, S.-S., and Na, S.-I. (2013). Successive solvent-treated pedot:pss electrodes for flexible ito-free organic photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 114(0):104–109.

Yoon, W.-J., Jung, K.-Y., Liu, J., Duraisamy, T., Revur, R., Teixeira, F. L., Sengupta, S., and Berger, P. R. (2010). Plasmon-enhanced optical absorption and photocurrent in organic bulk heterojunction photovoltaic devices using self-assembled layer of silver nanoparticles. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2):128 – 132.

Yu, G., Gao, Heeger, A. J., Wudl, F., J., and Hummelen (1995). Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science-AAAS-Weekly Paper Edition*, 270(5243):1789–1790.

Zahid, F. S., Saad, M., Sarah, P., Mohamed Zahidi, M., and Rusop Mahmood, M. (2014). Influence of cathode work functions on the photovoltaic properties of meh-ppv: Tio2 bulk heterojunction solar cell. *Advanced Materials Research*, 832:399–403.

Zhao, W., Ye, L., Zhang, S., Fan, B., Sun, M., and Hou, J. (2014). Ultrathin polyaniline-based buffer layer for highly efficient polymer solar cells with wide applicability. *Scientific reports*, 4.

Zoski, C. G. (2007). *Handbook of electrochemistry*. Elsevier.